WIDENER LIBRARY
HX 3BGF 9

ci 1285.40

HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

ANNALEN
DER
PHARMACIE

unter Mitwirkung

der HH. Dumas in Paris u. Graham in London

von

Justus Liebig.

Band XXV.

Heidelberg,

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1838.

ANNALEN
DER
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des | und | des

Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.
Band XXXXII.

Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.
Band LX.

Herausgegeben
unter Mitwirkung
der HH. Dumas in Paris u. Graham in London
von
Justus Liebig.

Heidelberg,
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1838.

Sci 1285.40

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 30 1930

COBLENZ,
Buchdruckerei von J. Fr. Kehr.

Inhaltsanzeige des XXV. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber Laurent's Theorie der organischen Verbindungen; von Justus Liebig 1

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff; von V. Regnault 32

Untersuchung des Holzgeistes; von Leopold Gmelin . . 47

Ueber den Valerianaether; vom Apotheker Grote und Dr. Otto in Braunschweig 62

Thein identisch mit Caffein; von Carl Jobst aus Stuttgardt 63

Zweite Abtheilung.

Pharmacologie.

Mittheilungen über den Cortex Chinae albus und den Cortex Kuruf; vom Apotheker Julius Martiny in Schlitz . . 67

Ueber die Manna vom Berge Sinai; von Hrn. Fontanelle 80

Der Indig-Nachtschatten (Solanum indigoferum Saint Hilaire) 82

Noch ein Wort über weissen Ingwer; von Dr. Marquart in Bonn 83

Dritte Abtheilung.

Naturgeschichte.

Beiträge zur gesammten Natur- und Heilwissenschaft; von Dr. W. R. Weitenweber, practischem Arzte zu Prag 86

Natürliches Moder-Eisenoxyd; von J. Nöggerath und Fr. Mohr 93

Vierte Abtheilung.

Therapeutische Notitzen. Miscellen.

Schlesier's Pilulae hydragogae 98

Syrupus Olei jecoris Aselli 99

Spiritus saponatus compositus (flüssiger Opodeldoc) 99

Einfache Methode, das käufliche Steinöl ohne Destillation vollkommen wasserhell zu machen 100

Ueber die Entstehung des Eises, welches man auf dem Grunde der Flüsse findet; von Gay-Lussac 101

Nekrolog. Anzeigen.

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

	Seite
Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas; von A. Woskresensky aus Petersburg	113
Ueber die essigsauren Bleioxydsalze und das Bleioxyd; von Herrn Payen	115
Ueber die Wirkung der Wärme auf die Citronensäure; von Robiquet	138
Thatsachen zur Geschichte der Gallussäure; von Robiquet	151
Ueber das einfache Bleipflaster; von E. Soubeiran	168
Geschichtliche Darstellung der Arbeiten über die bittern Mandeln, nebst einigen Betrachtungen über die in den Annal. der Pharmac. Bd. XXII, S. 1 enthaltene Abhandlung von Wöhler und Liebig; von den Herren Robiquet und Boutron	175
Erläuterung der vorstehenden Notiz; von Justus Liebig	190

Zweite Abtheilung.

Analysen organischer Stoffe. Pharmacognosie.

Thatsachen zur chemischen Geschichte der Enzianwurzel; von Claude Leconte	200
Tropaeolum majus, dessen chemische Untersuchung; von Apotheker Müller in Medebach	207

Dritte Abtheilung.

Praktische Pharmacie. Miscellen.

Schwefelbadkugeln	211
Brausepulverbecher	211
Wasserdampf als Brennmaterial	213
Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahles; von Stengel	217
Conservation des Holzes durch Eupion und Kreosot; von Fr. Moll	221
Veränderung des Bleies durch öfteres Umschmelzen	222
Sogenannter Eisenbaum	223
Löthen des Eisens mit Gusseisen	224
Auffindung von Arsenik in einem seit $3^1/_2$ Jahren beerdigten Leichname; von Ossian Henry	224
Analyse einer Thonart des Cantons Richmond, welche von vielen Personen, besonders Kindern, als Nahrungsmittel aufgesucht wird; von Prof. Cottiny	229
Eigenschaften der Pfirsichblätter als schmerzlinderndes Mittel angewendet; von Dr. Antony	230
Prioritätsfrage über die Anwendung des ätzenden Sublimats beim Einbalsamiren von Leichnamen; von Planche	232

Seite
Verfahren zur Darstellung des Veratrins; von J. Righini . 234
Ueber Verfälschung des Galmeys (Lapis calaminaris) . . . 236
Eitererbsen; von Wilsin, Apotheker zu Gray 237
Arsenikproben 239

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Bereitung der ätherischen Oele; von E. Soubeiran 241
Untersuchungen über die Brennmaterialien des Mineralreichs; von V. Regnault 246
Ueber die Aether einiger Pyrogensäuren und über einen neuen durch Einwirkung des Chlors auf Brenzschleimäther erzeugten Aether; von J. Malaguti 272
Ueber das Oel der bituminösen Schiefer, das Eupion, die Ampelinsäure und das Ampelin; von A. Laurent . . . 283
Leichteste Darstellung des salpeters. Baryts; von Dr. Mohr 290

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Pharmacognosie.

Notiz über die Teel- oder Till- oder Ramtilla-Samen, auch in Abyssinien Nook; in Hindostan Verinna oder Kutrello genannt, und über das daraus gewonnene essbare Oel; von J. J. Virey 293
Betrachtungen über die giftigen Pilze; von Letellier . . 295
Gesammelte Nachrichten über den Campherbaum aus Sumatra, so wie über den Campher und das natürliche Campheröl, welches er liefert; von Dr. T. W. Ch. Martius . . . 305

Dritte Abtheilung.

Therapeutisches.

Therapeutische Wirkung des Jods in starken Dosen 325
Auflösende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs in kalten Geschwülsten 326
Anwendung des Eisenjodürs bei syphilitischen Affectionen . . 327
Diuretische Wirkung der Aralia hispida; von Dr. O. Peck 328
Betrachtungen über die Anwendung von Auflösungsmitteln bei der Behandlung von Blasensteinaffectionen; von F. Boudet 330
Vorschrift zu Codein-Syrup; von Cap 339

Vierte Abtheilung.

Miscellen.

	Seite
Die Theorie zum Gebrauche der Beck'schen Araeometer statt der hydrostatischen Wage bei Flüssigkeiten; von Apotheker Trautwein	337
Der Zustand der Chemie in Oestreich	339
Anzeige für Mineralogen und Geognosten	348

Vorbericht.

Während einer Reise im Herbste des vergangenen Jahres wurde mit Herrn Graham, Professor der Chemie an der Universität in London und Herrn Dumas in Paris, die Herausgabe eines gemeinschaftlichen Journals, welches gleichzeitig in den drei Ländern erscheinen und unter demselben Gesichtspuncte redigirt werden soll, verabredet. Diese Zeitschrift wird vorzugsweise der neuern, also der organischen Chemie gewidmet seyn, ohne übrigens die wichtigen Entdeckungen in den übrigen Theilen der Wissenschaft auszuschliessen.

Für England und Frankreich kann das Journal besonderer Verhältnisse wegen erst das nächste Jahr eröffnet werden, und da in den Annalen der Pharmacie bisher die organische Chemie schon vorzugsweise ins Auge gefasst worden ist, so tritt mit dem Anfange dieses Jahres die projectirte Verbindung ins Leben; wir sind hierdurch in den Stand gesetzt, die wichtigsten Entdekkungen in derselben Zeit mitzutheilen, in der sie in den genannten Ländern erscheinen und alle Aufsätze unseres Journals werden gleichzeitig in England und Frankreich in getreuen Uebersetzungen wiedergegeben werden.

Die Haupttendenz der Annalen bleibt unverändert, reine Pharmacie, und alle Zweige derselben bilden ihre Grundlage. — Die Herausgabe des pharmaceutischen Centralblatts in Leipzig hat bekanntlich den Stand der pharmaceutischen Journalistik durchaus verändert; man giebt darin in wöchentlichen Lieferungen dem Publicum das Neueste, was fremde und einheimische Journale enthalten; seit dieser Zeit besitzt kein Journal ein Eigenthum mehr, und die pharmaceutischen Zeitschriften sehen sich gezwungen in jährlichen Berichten dasjenige nachzutragen, was in der Zwischenzeit in andern deutschen und fremden Journalen Wissenswerthes erschienen ist.

Die Leser der Annalen erhalten also in dem abgeschlossenen Jahrgang Alle Entdeckungen, Vervollkommnungen und Verbesserungen, welche in den Naturwissenschaften, soweit sie das Gebiet der Pharmacie berühren, gemacht worden sind, sie erhalten sie theils in Original-Abhandlungen, theils in kritischen Auszügen, durch die man den Werth des Hinzugekommenen beurtheilen kann. Der einzige Unterschied liegt demnach darin, dass sie manche, und mehrentheils entfernt liegende und gleichgültige Thatsachen, erst zu Ende des Jahres erfahren; allein eine wissenschaftliche Entdeckung ist kein Gegenstand einer Zeitungsnachricht und es ist von wenig Belang, ob man eine neue Thatsache 8 Tage früher oder später erfährt, wenn sie nur in einer Form zu unserer Kenntniss gelangt, dass sich Nutzen daraus ziehen lässt.

Der einfache Auszug einer Abhandlung giebt uns in den meisten Fällen nur einen sehr magern Begriff von ihrem Inhalt, diess ist ohnstreitig der Grund, warum wir in allen Fällen zu dem Original zurückgreifen, wenn wir in die Lage versetzt werden, davon Gebrauch machen zu müssen. Der Auszug macht also die Original-Abhandlung nicht entbehrlich. Sodann hängt es von der wissenschaftlichen Ausbildung und dem Urtheil des Bearbeiters ab, ob der Auszug eine umfassende Vorstellung von dem Zweck und dem Hauptinhalte einer Abhandlung giebt oder nicht; was von dem Einen als wichtig und wissenswürdig angesehen wird, betrachtet der Andere als unbedeutend und werthlos, beide drücken diese Ansichten in demjenigen aus, was sie davon mittheilen. Wird auf jede Art von Beurtheilung hierbei verzichtet, so enthält der Auszug alle falschen Schlüsse und alle Fehler und Irrthümer des Originals, denen auf diese Weise ein fruchtbarer Boden zu neuen Fehlern dargeboten wird.

Keine Art von Zeitschrift ist, meiner Ueberzeugung nach, der lebendigen und kräftigen Entwickelung der Wissenschaft nachtheiliger und schädlicher, als diejenigen, deren Tendenz es ausschliesslich ist, das Neue in der Form von Auszügen, in denen alle Beurtheilung ausgeschlossen ist, mitzutheilen. Wenn ich mich nicht täusche, so ist diess der Grund, warum in Deutschland unsere auf einer so hohen Stufe der Ausbildung stehenden Pharmaceuten, so wenig eigenen Antheil an den Fortschritten der Wissenschaft nehmen. Die Achtung, die sie im Staate, im bürgerlichen Leben geniesen, die ihnen das Ausland zollt, sie beruht auf der Selbstthätigkeit, die sie früher entwickelten, wo ein Trommsdorff, ein Buch-

holz und andere würdige Männer den Impuls zu zahllosen wichtigen Arbeiten und Entdeckungen gaben. Die Fähigkeit zu wahren wissenschaftlichen Forschungen wird durch die Zeitschriften vernichtet, worin in der Form von Zeitungsnachrichten und in magern Auszügen die Entdeckungen und Fortschritte mitgetheilt werden; man erfährt, und zwar sehr frühzeitig, was geschehen ist, wie man aber dahin gelangt, um eine Entdekkung zu machen, eine nützliche Wahrheit aufzufinden, eine Untersuchung anzustellen, diess erfährt man in dem Auszuge nicht.

Ich habe den Zustand der Pharmacie in England, Schottland und Irland aufs genauste kennen gelernt und bin stolz auf meine deutschen Landsleute geworden, stolz, weil sie so unendlich weit an wissenschaftlicher Bildung alle andern überragen. Während in den drei vereinigten Königreichen *der Apotheker als ein aus blossen Recepten* ohne Sinn zusammengesetztes und von dem Arzte verachtetes Wesen dasteht, welcher in der dortigen wissenschaftlichen Welt mitleidig, aber nur zuweilen, geduldet wird, steht der deutsche Pharmaceut neben dem Arzte, neben dem wissenschaftlich gebildeten Fabrikanten, neben den übrigen Staatsdienern, seine Kenntnisse in der Chemie, der Botanik und den übrigen Naturwissenschaften sind gründlich und gediegen, die Sprache der Wissenschaft ist ihm vollkommen geläufig, seine Stellung bei uns ist ihm nicht von oben herab gegeben worden, er hat sie sich erworben, er geniesst Achtung und Vertrauen nicht allein, weil und wenn er reich, sondern weil er Pharmaceut ist; in England wird er verachtet und man misstraut ihm, selbst wenn er reich ist, er wird verachtet, weil er Pharmaceut ist, weil er in der Zusammensetzung geheimer Arzneimittel an Pillen und Tränken seinen Erwerb sucht, weil ihm jede wissenschaftliche Bildung, jedes Urtheil vollkommen abgeht, weil er ein mechanischer Arbeiter nach Recepten ist. Diese Receptenwissenschaft will sich aber bei uns einbürgern, der Erfolg derselben wird wahre wissenschaftliche Einsichten untergraben und vernichten, es wird nichts damit erreicht als eine ungeheure und nutzlose Kenntniss von Thatsachen und Recepten. Es ist wahrhaft traurig zu sehen, welche Masse von Kräften in unsern jugendlichen Pharmaceuten unbenutzt und ungeübt sich verzehren. Ich glaube mich nicht in der Enthüllung der Ursache getäuscht zu haben.

Die Pharmacie ist bei uns die Pflanzschule der gediegendsten Fabrikanten und Techniker; an allen

grösseren industriellen Unternehmungen stehen Pharmaceuten an der Spitze. Tausend interessante Beobachtungen werden täglich gemacht und gehen für die Wissenschaft verloren, weil denen, welche Gelegenheit haben, sie zu machen, die Fähigkeit abgeht, eine Untersuchung zu unternehmen, weil sie den Weg nicht kennen, den man wählen muss, um nützliche Resultate daraus abzuleiten. Es ist ein wahres Missgeschick, dass man bei den neueren Arbeiten stets nur Zahlen und Analysen im Auge behält; sie haben ihren Werth, Niemand wird es bestreiten, allein was uns fehlt, diess sind Beobachtungen, klar herausgestellte Thatsachen; überall können sie gemacht werden, ihr Feld ist die Natur und alle Gewerbe ohne Ausnahme. Wo man auch eingreifen mag, überall kann man im gegenwärtigen Augenblicke Entdeckungen machen. —

Die umfassende und sorgfältige Bearbeitung der Pharmacopoea universalis macht es Hrn. Dr. Mohr wünschenswerth, mehr Zeit zu seiner Verfügung zu behalten, als ihm eine gewissenhafte Theilnahme an der Redaction übrig liess. Mit seinem und des Hrn. Medicinalraths Merck Rücktritt bleiben aber die früheren Verhältnisse ungeändert. Beide Herren werden nach wie vor als Mitarbeiter thätigen Antheil an dem Journale nehmen, und ich sage denselben für die seitherige freundschaftliche Unterstützung in dem Redactionsgeschäfte meinen aufrichtigen Dank.

Giessen, den 1. Januar 1838.

Dr. *Justus Liebig.*

Die gegen Ende des vorigen Jahres von mir übernommene Vollendung der Pharmacopoea universalis machte es mir unerlässlich, Hrn. Prof. Liebig zu ersuchen, mich von dem seit einem Jahre genommenen Antheil an der Redaction der Annalen der Pharmacie zu entbinden, und zugleich den Druck derselben von hier zu verlegen, indem es nicht möglich war, für die sehr zeitraubenden Geschäfte der Correctur und Revision hülfreiche Hände zu finden. Hr. Prof. Liebig hat diesem Wunsche auf eine Weise entsprochen, welche für diese Zeitschrift selbst vom grössten Nutzen seyn muss. Ich habe gerne die Versicherung gegeben, auch fernerhin an den Annalen allen nur möglichen Antheil als Mitarbeiter nehmen zu wollen.

Coblenz, den 1. Januar 1838.

Dr. *Fr. Mohr.*

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXV. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber Laurent's Theorie der organischen Verbindungen;

von *Justus Liebig.*

In der Entwickelungsperiode einer jeden Wissenschaft ergeben sich aus den Arbeiten der Zeit gewisse allgemeine Beziehungen, welche jeden Augenblick durch neue Entdeckungen sich ändern und verbessern; es entsteht ein Bestreben, die erworbenen Entdeckungen zu ordnen und das gemeinschaftliche Band zu finden, das sie mit einander vereinigt. Unsere Theorien sind der Ausdruck der Ansichten der Zeit; wahr sind in dieser Hinsicht nur die Thatsachen, während die Erklärung ihres Zusammenhangs sich nur mehr oder weniger der Wahrheit nähert.

Die Grundlage einer jeden Ansicht über die Constitution einer Verbindung ist, wie sich von selbst versteht, die positive Gewissheit über das Gewichts-Verhältniss, in welchem ihre Elemente mit einander vereinigt sind; wir müssen vor allem wissen, wieviel von einem jeden seiner Elemente ein Körper enthält. Die Abweichung in der Zusammensetzung zweier oder mehrerer Körper von ungleichen Eigenschaften ist aber in vielen

Fällen so gering und die Fehler unserer Bestimmungsmethoden so gross, dass die Analyse uns in Ungewissheit über die Anzahl der Atome ihrer Elemente lässt. Diess ist nun die Veranlassung gewesen zur Schaffung einer durchaus neuen Untersuchungsweise, zu welcher die anorganische Chemie nur in seltnen Fällen ihre Zuflucht zu nehmen hatte; wir sind nämlich gezwungen den Körper mit einem andern von bekannter Zusammensetzung zu verbinden, oder in zwei, drei oder mehrere Producte zu zerlegen, und wenn die Menge und die Zusammensetzung dieser Producte in einer nachweisbaren Beziehung steht zu der Menge und Zusammensetzung des Körpers, aus denen sie entstanden sind, so hören alle Zweifel hinsichtlich der wahren Zusammensetzung der letzteren auf. Wir folgen also dem Gange des Mathematikers, indem wir eine Grösse, die wir als unbekannt voraussetzen, durch Aequationen zu lösen oder zu repräsentiren suchen.

Die erhaltenen Gleichungen geben uns nur in wenig Fällen Aufschlüsse über die Art, wie die Elemente mit einander vereinigt sind. Wir haben aber für Schlüsse dieser Art in dem Verhalten der anorganischen Verbindungen bestimmte und untrügliche Regeln; indem wir den Körper gewissen Veränderungen unterwerfen, welche ähnlich sind den Veränderungen, die ein anorganischer Körper analoger Art unter denselben Umständen erleidet, so schliessen wir aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten beider, eine Aehnlichkeit in ihrer Constitution oder umgekehrt. Wir vergleichen also die Verbindungen, welche ein organischer Körper bildet, wenn sie Eigenschaften von bekannten besitzen, mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser bekannten. Auf diese Weise ist man nun auf gewisse Zusammensetzungen geführt worden,

die sich in einer Reihe von Verbindungen nicht ändern, auf zusammengesetzte Körper, welche durch einfache vertreten werden können, in deren Verbindungen mit einem einfachen Körper der letztere durch andere einfache ersetzt und vertreten werden kann; auf Körper also, die in ihren Verbindungen die Stelle von einfachen Körpern annehmen, die Rolle von Elementen spielen. Auf diese Weise ist die Idee von zusammengesetzten Radicalen entstanden.

Wir nennen also Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, *weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper*, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt, durch Aequivalente von andern einfachen Körpern.

Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radicals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der That als ein Radical betrachten sollen.

Wir haben die positive Erfahrung gemacht, dass von den Aehnlichkeiten in den Eigenschaften der Verbindungen eines zusammengesetzten Radicals mit denen eines einfachen kein Rückschluss gemacht werden kann auf die Eigenschaften des zusammengesetzten Radicals selbst. Alle Aehnlichkeit des Cyans mit dem Chlor hört auf, sobald wir beide für sich mit einander vergleichen: es verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, mit Chlor, mit Quecksilber, mit Körpern, zu denen es ausgezeichnete Verwandtschaft zu besitzen scheint, und wenn uns sein Verhalten gegen Kalium und Kali unbekannt wäre, wenn wir nicht wüssten, dass Blausäure mit Bleihyperoxyd sich in Cyanblei und Cyan zerlege, ganz so wie wir es von

der Chlorwasserstoffsäure wissen, so würden wir selbst zweifelhaft seyn, ob der Körper, den wir aus dem Cyanquecksilber ausscheiden, in der That der nämliche ist, der mit Wasserstoff die Blausäure und mit Sauerstoff die Cyansäure bildet.

Die Ursache liegt ohnstreitig darin, dass die Elemente der zusammengesetzten Radicale nicht aufhören den Anziehungen zu folgen, welche durch Berührung mit einem dritten Körper in ihnen hervorgerufen werden. Eine einfachere Zusammensetzung als die des Cyans ist nicht möglich, und diess ist sicher der Grund, warum es noch einige Eigenschaften mit denen der einfachen Radicale gemein hat, allein bei zusammengesetzteren muss in ihrem isolirten Zustande alle Analogie dieser Art verschwinden. So verhält es sich z. B. mit dem Schwefelcyan; es existirt für uns nicht im isolirten Zustande, und dasjenige, was wir isolirt haben, erkennen wir als Radical nicht mehr, eben weil wir nicht im Stande sind, es ohne Zersetzung seiner selbst in neue Verbindungen eingehen zu machen.

Alle zusammengesetzteren Radicale verhalten sich dem Schwefelcyan ganz gleich; so wie dieses, einer Temperatur ausgesetzt, welche die des siedenden Wassers kaum übertrifft, sich in neue Verbindungen zerlegt, so zerfallen alle andere Radicale in dem Moment, wo sie aus einer ihrer Verbindungen freigemacht werden; wir können diese Radicale nicht darstellen, weil sich ihre Elemente im Momente des Freiwerdens zu neuen Producten ordnen.

Wir erschliessen die zusammengesetzten Radicale aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen, und wenn uns auch ihre Kenntniss im isolirten Zustande nicht gleichgültig seyn darf, so ist sie uns zum wenigsten nicht

nothwendig. Der Kalk ist für uns ein Metalloxyd, obwohl noch niemand das Calcium gesehen hat; er ist ein Oxyd, nicht weil er durch Verbindung des Calciums mit Sauerstoff erhalten wird, sondern weil sich der Sauerstoff darin ausscheiden, ersetzen, vertreten lässt durch andere Elemente; er ist ein Oxyd und eine Base, weil er sich verhält wie andere Metalloxyde, über deren Constitution wir nicht zweifelhaft sind. Auf diese Weise verhält es sich mit den Radicalen des Aethers und des Holzgeistes. Die organischen Radicale existiren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung, über ihr wirkliches Bestehen ist man aber eben so wenig *zweifelhaft* wie über das der Salpetersäure, obwohl uns dieser Körper eben so unbekannt ist wie das Aethyl.

Im Allgemeinen drehen sich in diesem Augenblicke die Ansichten der Zeit um die Existenz von zusammengesetzten Radicalen, wir nehmen an, dass die Verschiedenheit der organischen Verbindungen, welche alle die nämlichen Elemente enthalten, darauf beruhe, dass in denselben gewisse zusammengesetzte Körper die Rolle von einfachen spielen, dass jede organische Verbindung also ein zusammengesetztes Radical, verbunden mit Sauerstoff, Wasserstoff und andern einfachen Körpern, enthält, welche Verbindungen dann wieder untereinander die zahllose Reihe der organischen Zusammensetzungen bilden.

Es ist schwer in diesem Augenblick eine andere Ansicht zuzulassen, und die Aufgabe des Chemikers der gegenwärtigen Zeit ist nun, aus dieser ungeheueren Masse von Verbindungen diejenigen aufzufinden, welche einem und demselben Radical angehören.

Zu diesem Zwecke vergleichen wir zwei Verbindungen mit einander, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben; Bittermandelöl und wasserfreie Benzoesäure sind

analog zusammengesetzt; die eine lässt sich als eine Verbindung von einem Körper C_{14} H_{10} O_2 + mit 2 Wasserstoff H_2, die andere von dem nämlichen Körper C_{14} H_{10} O_1 mit einem Aequivalent Sauerstoff betrachten; diess ist vorläufig nur eine Vorstellung, die uns einen Zusammenhang zwischen beiden wahrscheinlich macht, aber diess ist nicht hinreichend um uns zu überzeugen, dass beide einer und derselben Reihe von Verbindungen angehören. Man kann aber 2 At. Wasserstoff in dem Bittermandelöl vertreten durch Chlor und Brom etc., und dieses Chlor, Brom, lässt sich wieder vertreten durch Sauerstoff, und durch diese Vertretung mit Sauerstoff entsteht absolut der nämliche Körper, den wir als Benzoesäure schon seit langen Jahren kennen. Hiermit sind alle Bedingungen erfüllt, die wir mit dem Begriff eines Radicals verbinden. Durch diesen Begriff drücken wir eine bestimmte und nachweisbare Verschiedenheit in der Art aus, wie die Elemente in dem Bittermandelöl und der Benzoesäure mit einander vereinigt sind; wir nehmen an, dass in dem erstern 2 At. Wasserstoff in einer andern Weise mit einander vereinigt sind als die übrigen 10 At., und dass in der Benzoesäure 1 At. Sauerstoff in einer andern Art von Verbindung enthalten ist als die übrigen zwei. Diese Art von Verbindung bezeichnen wir schärfer, indem wir sagen, dass beide nicht Bestandtheile des Radicals sind, in der Art also, dass wir sie uns *ausserhalb* des Radicals vorhanden denken.

Diese Schlüsse wenden wir auf die Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit einander an, die Formeln $C_4\,H_{10}\,O + H_2\,O$ und $C_4\,H_{10}\,O + C_4\,H_6\,O_3$ drücken aus, dass wir uns eine gewisse Menge der einzelnen Elemente auf eine andere Weise in diesen Körpern geordnet denken. Wenn wir demnach Ursache hätten, den

Aether als ein Radical zu betrachten, wozu übrigens kein Grund vorhanden ist, so würden wir sagen, dass das Wasser in dem Alkohol und die Essigsäure in dem Essigäther sich ausserhalb des Radicals befinden.

Um zwei oder mehrere Körper in eine und dieselbe Verbindungsreihe zu setzen, geben uns also nach dem Vorhergehenden die empirischen Formeln, welche die Ausdrücke ihrer Zusammensetzung sind, keinen Grund ab, wir müssen die rationellen Formeln dieser Verbindungen aufsuchen und es bleibt in dieser Hinsicht nur der Weg, den man bei der Aufstellung der Benzoyl- und Aethylreihe befolgt hat; diess ist nicht der Weg leerer und nichtssagender Hypothesen, sondern der Weg beweisender Thatsachen, die sich nur durch unbefangene und consequente Untersuchungen auffinden lassen. Die Kohlensäure, Kleesäure, Essigsäure, Essiggeist, Zucker, wenn man sie als einfache Verbindungen betrachtet, enthalten Radicale, deren Zusammensetzung verschieden ist. Nimmt man an, dass in diesen Verbindungen aller Kohlenstoff in das Radical eingeht, so enthält mithin das Radical der Kohlensäure 1 At., das der Kleesäure 2 At., das des Essiggeistes 3 At., das der Essigsäure 4 At., das des Zuckers 12 At. Kohlenstoff. Wenn wir nun sehen, dass bei der Zersetzung des Zuckers mit übermangansaurem Kali aus 1 At. Zucker 6 At. Kleesäure oder 12 At. Kohlensäure hervorgehen, so versteht es sich von selbst, dass das Radical des Zuckers in dem einen Fall in 6, in dem andern in 12 At. zerfallen ist, von denen jedes einzelne ein für sich bestehendes Radical besitzt. Auf eine ähnliche Art zerlegen sich 6 einfache At. Schwefelcyan zu einem Atom Mellon, welches 6 At. Kohlenstoff und 8 At. Stickstoff enthält, in Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Diese Begriffe sind so eng mit dem

eines zusammengesetzten Radicals verknüpft, dass eine Auseinandersetzung überflüssig erscheinen mag; ich habe sie nur aus dem Grunde hier entwickelt, weil sie als Anhaltpuncte zur Beurtheilung der Theorie des Hrn. **Laurent** dienen müssen.

Wir haben zuletzt die allgemeine Erfahrung gemacht, dass alle organischen Körper, welche mehr wie zwei Bestandtheile enthalten, wenn wir sie der Einwirkung einer hohen Temperatur aussetzen, in Kohle, Kohlenoxyd, in Wasser und in Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff sich zerlegen, von denen die letzteren ausserordentlich zahlreich, aber immer von einer und derselben, oder doch wenig abweichenden Zusammensetzung sind. Wir erklären uns diese Erscheinung ganz befriedigend, indem wir wissen, dass die genannten letzten Producte der Zersetzung, bei keiner Temperatur eine weitere Wirkung auf einander ausüben, weil es in der Natur der Sache liegt, dass die Bestandtheile einer complexen Verbindung sich bei dieser Art von Zersetzung zu immer einfacheren Verbindungen ordnen müssen, bis denn zuletzt die einfachsten übrig bleiben. Oelbildendes Gas, Sumpfgas, Naphthalin, Benzol, Paraffin, Eupion und eine unendliche Reihe von andern Kohlenwasserstoffen gehören zu diesen letzten Zersetzungsproducten; sie zeichnen sich vorzugsweise vor andern chemischen Verbindungen durch ihren Mangel an aller Affinität aus, ohnstreitig weil ihre Entstehung auf eine gänzliche Erschöpfung aller gegenseitigen Verwandtschaft bedingt ist. Sie gehen, ohne selbst zersetzt zu werden, keine Verbindung ein, weder mit einem einfachen noch mit einem zusammengesetzten Körper, und wenn man einem dieser Kohlenwasserstoffe eine gewisse Menge Wasserstoff entzieht, so tritt meistens ein Aequivalent des zersetzenden

Körpers an die Stelle dieses Wasserstoffs; diess geschieht nach den Gesetzen der gegenseitigen Vertretung der Elemente, aus welchen unsere Proportionslehre geflossen ist. Der Name Substitution ist in der neueren Zeit meistens gebraucht worden, um diese Art von Zerlegung zu bezeichnen, er drückt den Begriff, den wir damit verbinden, vollkommen aus und verdient desshalb beibehalten zu werden.

Die Thatsachen, welche sich aus der Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe bis jetzt ergeben haben, lassen sich in wenigen Worten zusammenfassen; das ölbildende Gas vereinigt sich z. B. mit Chlorgas in der Art, dass ihm eine gewisse Menge Wasserstoff entzogen und dieser durch Chlor ersetzt wird, es entsteht ein neuer Körper der mit der gebildeten Salzsäure in Verbindung bleibt. Wird die Einwirkung des Chlorgases fortgesetzt, so entstehen Producte, die immer weniger Wasserstoff und auf der andern Seite mehr Chlor enthalten, bis dann zuletzt ein wasserstofffreier Körper, nämlich Chlorkohlenstoff, übrig bleibt. Bringt man das ölbildende Gas mit Schwefelsäure zusammen, so zerlegen sich 4 At. ölbildendes Gas mit 2 At. Schwefelsäure; die Schwefelsäure giebt, indem sie sich in Unterschwefelsäure verwandelt, 1 At. Sauerstoff ab, der sich mit 2 At. Wasserstoff aus dem ölbildenden Gas verbindet, das neugebildete Wasser bleibt so wie die Unterschwefelsäure in dieser Verbindung.

Auf ähnliche Weise verhält sich das Benzol, das Naphthalin und wahrscheinlich die meisten andern. Dem Rosenstearopten wird übrigens durch Chlor der Wasserstoff ohne Ersatz entzogen, es bildet sich Salzsäure und Kohle wird abgeschieden (Ann. de Chim. LXIII. p. 386). Diess sind im Allgemeinen die Erfahrungen, zu denen

man in Beziehung auf das Verhalten dieser Körper gelangt ist.

Wie ich so eben erwähnt habe, kennt man keine einzige Verbindung eines dieser Kohlenwasserstoffe, in welche er unzersetzt eingeht.

Hr. Laurent ist nun durch das Studium dieser Verbindungen zu einer umfassenden Theorie aller organischen Körper geführt worden. Er behauptet, dass sie ohne Ausnahme von einigen Kohlenwasserstoffverbindungen abstammen, die er das *Grundradical* (radical fondamental) nennt. Dieses Grundradical existirt oft nicht mehr in den Verbindungen, in diesem Fall ist der Wasserstoff ersetzt durch ein Aequivalent eines andern Körpers, in der Art, dass die Summe der Aequivalente in dem abgeleiteten Radical stets die nämliche ist; diess geschieht ganz nach den Gesetzen der sogenannten Substitutionstheorie; ich habe früher erwähnt, was wir darunter zu verstehen haben. Das Grundradical und die davon abstammenden Radicale haben entweder die Fähigkeit sich mit Wasser, mit Säuern und andern Körpern zu verbinden, oder sie haben diese Fähigkeit nicht.

Wenn der durch die Einwirkung von Sauerstoff, Chlor etc. auf das Radical entstehende neue Körper mehr Sauerstoff oder Chlor enthält, als der Substitutionstheorie entspricht, so ist dieser Sauerstoff, Chlor etc. nicht Bestandtheil des Radicals, sondern er hat entweder Wasser oder Salzsäure gebildet, welche mit dem neuen Körper in Verbindung geblieben sind; ist der entstehende neue Körper eine Säure, so ist der Sauerstoff oder Chlor oder Wasserstoff ausserhalb des Radicals enthalten. — Man kann das Grundradical in einem gegebenen Körper, in welchem es nicht mehr enthalten ist, auffinden oder construiren, wenn man

den wasserstoffersetzenden oder entziehenden Körper in der Idee in Wasserstoff verwandelt. Diess ist das Wesentliche von der Theorie des Hrn. Laurent, was ihm eigenthümlich angehört, alle übrigen sogenannten Gesetze derselben sind den Arbeiten anderer Chemiker entnommen.

Man sieht von vorn herein, dass der Begriff, den Hr. Laurent mit dem Grundradical verbindet, ein ganz anderer ist als der, welchen ich früher entwickelt habe; seine Grundradicale sind Körper, die wir gewöhnt sind Basen zu nennen, aus diesen Basen entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffs Oxyde und andere Körper, welche entweder auch Basen sind oder die Rolle von einfachen Körpern spielen. Seine Theorie umfasst im eigentlichen Sinne die Entstehung unserer Radicale.

Das Grundradical der Essigsäure ist z. B. eine Verbindung von 4 At. Kohlenstoff mit 8 At. Wasserstoff, welche Hr. Laurent Etherene nennt; diese Verbindung bildet mit Wasser Aether und Alkohol, vereinigt sich mit Säuren etc., ganz nach der alten Ansicht von den Aetherverbindungen. Dieses Radical kann das ölbildende Gas nicht seyn, denn dieses vereinigt sich mit diesen Körpern nicht, ich kenne auch keinen andern Kohlenwasserstoff, welcher diese merkwürdige Fähigkeit besässe; es ist also ein Radical, dessen Existenz noch bewiesen werden muss. Wird die hypothetische Verbindung dieses Radicals mit 2 At. Wasser, nämlich der Alkohol der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, so wird von den 8 At. Wasserstoff, die er enthält, 1 At. hinweggenommen und durch $^1/_2$ At. Sauerstoff ersetzt. Aus $C_4 H_8 + H_4 O_2$ entsteht $C_4 H_7 O^1/_2 + H_2 O$, diess ist das Acetal. Diese Formeln sind sehr übereinstimmend, wenn man annimmt, dass sich 1 At. Wasser des Alkohols aus seiner Verbindung ausscheidet, indem er in

Acetal übergeht. Die Theorie des Hrn. Laurent erklärt freilich nicht, warum sich hier $1\frac{1}{2}$ At. Wasser ausscheiden. Diess ist übrigens keine Schwierigkeit für Hrn. L., denn zu den 15 Gesetzen, die er aufstellt, wird er ein sechzehntes fügen, wonach:

„Wenn in der Verbindung eines Grundradicals mit „Wasser ein Theil Wasserstoffs in dem Radical durch „einen andern Körper vertreten wird, so entsteht ein „neues Radical, mit dem das mit dem Grundradical ur„sprünglich verbundene Wasser entweder vereinigt bleibt „oder nicht."

Das Acetal $C_4 H_7 O^1/_2 + H_2 O$ geht in Aldehyd über, es wird noch ein Atom Wasserstoff entzogen und durch $^1/_2$ Sauerstoff ersetzt,

$$(C_4 H_7 O^1/_2 + H_2 O) + {}^1/_2 O = C_4 H_6 O + H_2 O.$$

Ersetzt man in beiden Verbindungen den in das Radical eingehenden Sauerstoff durch Wasserstoff und fügt einen Atom Wasser hinzu, so hat man den Alkohol wieder. Der Aldehyd verwandelt sich in Aldehydsäure und Essigsäure, indem er 1 und 2 At. Sauerstoff ohne Substitution aufnimmt; die weiter aufgenommenen Sauerstoffmengen gehen nicht in das Radical ein.

Wenn man ferner den Wasserstoff in der Essigsäure $C_4 H_6 O + O_2$ durch Sauerstoff ersetzt, so hat man $C_4 O_3 O + O_2$; bei dieser Gelegenheit spaltet sich das Essigsäure-Radical in zwei Atome eines neuen Radicals, nämlich in $2 C_2 O_2$ in der Art, dass man 2 At. Kleesäure $2C_2 O_2 + 2O = 2C_2 O_3$ bekommt; das Radical der Kleesäure ist demnach 2CO, wenn 1 At. dieses Radicals anstatt 1 At. Sauerstoff davon 2 At. aufnimmt, so spaltet sich das Kleesäure-Radical wieder in zwei, man erhält 2 At. Kohlensäure, deren Radical CO ist.

Wenn man also von 4 At. Kohlensäure 4 At. Sauerstoff hinwegnimmt und die übrigen 4 At. Sauerstoff in Wasserstoff verwandelt, so hat man ölbildendes Gas wieder, setzt man diesem Wasser hinzu, so kann man daraus wieder Aether oder Alkohol, je nach dem, was man wünschen mag, construiren.

Diese Deduction ist sehr klar und verständlich, aber so lange das Grundradical noch nicht dargestellt ist, welches die Säuren neutralisirt und mit Wasser Aether und Alkohol bildet, so lange wird es uns erlaubt seyn, an dem Zusammenhang desselben mit den Erscheinungen, welche die Oxydation des Alkohols darbieten, zu zweifeln. Zur Erklärung dieser einfachen Prozesse bedarf es der Theorie des Hrn. Laurent nicht, sie sind merkwürdiger Weise auf dieselbe oder eine ähnliche Weise erläutert worden, lange vorher, ehe uns Hr. Laurent mit seiner Theorie beschenkte. In einer anderen Reihe, welche mit einem unbekannten Grundradical, dem Methylen, anfängt, construirt Hr. L. das Cyan auf folgende Weise:

$C_2\ H_4$ Methylen

$C_2\ N_2$ Cyan

$C_2\ N_2 + H_2$ Blausäure

$C_2\ N_2 + O$ Cyansäure.

Wir erfahren hiermit, dass 4 At. Wasserstoff Aequivalent sind 2 At. Stickstoff, dass in der Blausäure und Cyansäure der Wasserstoff und Sauerstoff sich ausserhalb des Radicals befinden, aber über die Zusammensetzung des Schwefelcyans erfahren wir nichts. Der Grund hiervon ist sehr einfach, denn der Schwefel kann unsern Erfahrungen gemäss nicht ausserhalb des Radicals angenommen werden, aber die Theorie des Hrn. L. erlaubt auch nicht, ihn innerhalb zu setzen, denn er würde sonst

mit dem Cyan ohne Substitution von einem seiner Bestandtheile in Verbindung treten, was nach seiner Theorie unmöglich ist. Die Benzoylreihe entspringt von einem Kohlenwasserstoff C_{14} H_{14}, welcher aus dem Benzoyl C_{14} H_{10} O_2 auf die Weise construirt ist, dass die beiden Atome Sauerstoff, durch 4 At. Wasserstoff ersetzt, gedeckt sind.

Ich komme nun jetzt auf die Anwendungen, welche Hr. L. von den Grundsätzen seiner Theorie macht, um die meisten der bekannten Körper in eine der von ihm aufgestellten Verbindungsreihen zu bringen.

Fragen wir ihn z. B., wo gehört der Milchzucker hin? Seine Antwort ist (Ann. d. Ch. LXI. 144): in die Ethenreihe; es ist Schleimsäureäther, nicht der gewöhnliche, sondern ein anderer, der 2 At. Wasser enthält, seine Formel ist C_{14} H_{18} O_{10}. Um zu dieser Formel zu gelangen, schneidet er 2 Atome Wasserstoff von der Formel C_{14} H_{20} O_{10} ab, welche die Zusammensetzung desselben ausdrückt, so wie sie durch die Analyse gefunden worden ist. Denn, sagt er, meine Formel erklärt leicht den Uebergang des Milchzuckers in Schleimsäure durch die Einwirkung der Salpetersäure. Hr. L. ist uns nun noch die Erklärung schuldig, auf welche Weise dieser neue Schleimsäureäther in Traubenzucker übergeht.

Was ist das Radical der Margarinsäure, wie ist sie zusammengesetzt? (a. a. O. S. 137.) Sehr einfach, sagt Hr. Laurent, man darf nur zu der Formel, die man durch die Analyse gefunden hat, 1 At. Wasserstoff hinzuaddiren, so hat man C_{35} H_{66} O_3, dieser Körper ist eine Säure, demgemäss ist eine gewisse Portion Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten, wie viel, findet man leicht, wenn man sich erinnert, dass das Grundradical ein Kohlenwasserstoff von einer sehr einfachen Zusammen-

setzung seyn muss. Schneiden wir 1 At. Sauerstoff ab, so haben wir

$$C_{35}\ H_{66}\ O_2 + O.$$

Verwandeln wir nun die beiden Atome Sauerstoff in dem Radical in Wasserstoff, so haben wir das Grundradical $C_{35}\ H_{70}$.

Wie ist die Bernsteinsäure zusammengesetzt? (a. a. O. S. 134). Ihre Formel ist $C_4\ H_4\ O_3$, das Radical kann seyn

$$C_4\ H_4\ O_2 + O \text{ oder auch } C_4\ H_4\ O + O_2.$$

Verwandeln wir den Sauerstoff des Radicals der ersteren Formel in Wasserstoff, so haben wir $C_4\ H_8$ als Grundradical, nämlich Etherene, sie gehört also in diese Reihe, das abgeleitete Radical muss aber in dem Succinamid enthalten seyn, denn die Amide enthalten die abgeleiteten Radicale der Säuren, dieses ist $C_4\ H_6\ O$. Das abgeleitete Radical Bernsteinsäure enthält also 2 At. Wasserstoff mehr als die Säure, welche ein Oxyd dieses Radicals seyn muss, und es ist isomer mit dem Körper, welcher mit 1 At. Wasser den Aldehyd bildet.

Aus dem Vorhergehenden haben wir nun schon soviel gelernt, um das Radical der Aepfelsäure finden zu können. Es kann seyn

$$C_4\ H_4\ O + 3O \text{ oder } C_4\ H_4\ O_2 + 2O \text{ oder } C_4\ H_4\ O_3 + O.$$

Ich wähle das mittlere, denn es giebt für das Radical $C_4\ H_8$, wonach es das zweite Oxyd des Bernsteinsäureradicals seyn muss; verwandelt man den Sauerstoff des Radicals der dritten Formel in Wasserstoff, so hat man $C_4\ H_{10}\ O$ oder $C_4\ H_8 + H_2\ O$, nämlich unsern gewöhnlichen Aether.

Auf welche Art lässt sich die Capronsäure in Essigsäure verwandeln? (Ann. LXII. p. 31). Die Formel ist $C_{12}\ H_{18}\ O_3$, sehr einfach auf die Weise, dass ich

6 Atome Sauerstoff anderthalb des Radicals hinzutreten lasse.

$$C_{12}\ H_{18}\ O_3 + 6O = C_{12}\ H_{18}\ O_9 = 3\ (C_4\ H_6\ O_3).$$

In welchem Zusammenhang stehen Chinasäure und Brenzweinsäure? Antw.: In einer sehr einfachen; ich spalte die Chinasäure in drei einfachere Atome $\frac{C_{15}\ H_{18}\ O_9}{3}$ und erhalte 3 At. Brenzweinsäure $= 3C_5\ H_6 O_3$.

Diese letzteren Schlüsse haben absolut dieselbe Gültigkeit als alle, die Hrn. Laurent eigenthümlich angehören, und ich mache mich anheischig, aus irgend einer beliebigen Formel alle denkbare organische Verbindungen zu construiren, ohne gegen die Grundsätze zu fehlen, welche er für seine Theorie aufgestellt hat, wenn er mir hier und da erlaubt, ein einzelnes Atom Wasserstoff oder zwei, wenn ich es für nöthig finde, zuzusetzen oder hinwegzuschneiden.

Man wird es gewiss sehr merkwürdig finden, dass Hr. L. mit Hülfe seiner Theorie zu Entdeckungen gelangt, die andere Chemiker, ohne durch ihr Licht geleitet zu werden, schon seit langer Zeit gemacht haben. Eine derselben ist z. B., dass der Schwefelkohlenstoff $C\ S_2$ die Rolle einer Säure spielen müsse; diess wird von ihm behauptet, nachdem lange vorher Hr. Zeise seine schönen Untersuchungen über die Verbindungen dieses Körpers mit Schwefelmetallen bekannt gemacht hat. Eine andere ist, dass der Holzgeist wie der Weingeist Verbindungen liefern würde, ähnlich dem Acetal und dem Aldehyd. Man kann daraus schliessen, dass Hr. Dumas sich eine ganz unnöthige Mühe gemacht hat, indem er sich damit abgab, die Natur des Holzgeistes auszu-

mitteln. Nicht allein aber Verbindungen, von deren Bestehen wir überzeugt sind, sondern auch andere, die gar nicht existiren, stimmen mit seiner Theorie überein. Hr. Löwig in Zürch hat z. B. eine Reihe von Verbindungen bekannt gemacht, welche von einem Radical abstammen, das er Spiroyl nennt. Diese Untersuchung kam nun gerade zu rechter Zeit (Ann. LXII. p. 29), um eines seiner Gesetze zu beweisen, wofür ihm seither alle Stützen gefehlt hatten. Nicht allein dass sie darthut, dass in einer Wasserstoffsäure der Wasserstoff keinen Bestandtheil des Radicals ausmacht, sondern die Entstehung des Chlorspiroyls und die der übrigen Verbindungen stehen auch in der vollkommensten Harmonie mit den andern Gesetzen. Ich will der Bekanntmachung der Resultate des Hrn. Dr. Ettling, der sich so eben mit einer Untersuchung des Oels des Spiraea Ulmaria beschäftigt, nicht vorgreifen; nur soviel will ich bemerken, dass die Constitution dieser Verbindungen eine andere ist, als wie die, welche Hr. Löwig gefunden hat.

Hr. L. giebt uns aber nicht blos eine Theorie über die Constitution der organischen Körper, sie erstreckt sich auch auf eine Erklärung der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften.

Seite 151 Ann. d. Ch. LXI. sagt derselbe: Die Formel des Aldehyds $C_4\ H_6\ O + H_2\ O$ zeigt, dass es ein neutraler Körper ist. Merkwürdiger Weise verbindet sich aber der Aldehyd mit Ammoniak zu einem den Ammoniaksalzen ganz ähnlichen Körper, er vereinigt sich mit Kali und Natron zu Verbindungen, die sich darstellen lassen, wenn man Kalium und Natrium in wasserfreien Aldehyd bringt.

Seite 218 LXIII. sagt derselbe bei dem Glycerin, dass seine Formel $C_{12}\ H_{14}\ O_5 + H_2\ O$, welche ihrer

Constitution nach absolut die nämliche wie die des Aldehyds ist, das Hydrat eines Radicals bezeichnet, eines Radicals, welches *eine Basis ist.* Ich bin, sagt er, bei dieser Gelegenheit, durch meine Theorie dahin geführt worden, nicht allein Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch andere, die Sauerstoff und Chlor enthalten, als Basen anzunehmen, das Glycerin bestätigt diese Idee. Wir wissen also jetzt erst, dass das Glycerin die Fähigkeit besitzen muss, mit Salzsäure und anderen Säuren Verbindungen einzugehen.

Nach Hrn. Laurent giebt es also Radicale, welche nur Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, z. B. *Etheren*, und welche wie das Ammoniak Basen sind; es giebt nach ihm *zweitens* Radicale, welche Oxyde und ebenfalls Basen sind, *Glycerin*; es giebt ferner Radicale, welche die Rolle von einfachen Körpern spielen, also weder neutrale noch basische oder saure Eigenschaften besitzen, zuletzt giebt es Radicale wie der Aldehyd, welche zwar nach seiner Theorie neutral seyn müssen, die aber dennoch die Eigenschaft besitzen, sich mit Basen zu vereinigen. Es ist unmöglich, dem Begriff Radical eine grössere Ausdehnung zu geben.

Die ganze Theorie des Hrn. Laurent ist, wie man sieht, ein willkührliches Spiel mit Begriffen und Formeln, denen er eine Bedeutung beilegt, die sie nicht besitzen, sie ist aus einer völligen Unwissenheit in den Principien einer wahren Naturforschung hervorgegangen. Ich habe Beispiele genug gegeben, um dieses Urtheil zu begründen, und will nun jetzt noch den Einfluss hervorheben, den diese verkehrte Richtung auf alle Arbeiten des Hrn. Laurent gehabt hat.

Die erste Untersuchung des Hrn. Laurent und namentlich die, worauf seine neue Theorie gebaut ist, umfasst die Veränderungen, welche das Naphthalin durch

die Einwirkung des Chlors erleidet; sie ist, wie gesagt, die Basis seiner Theorie; wir wollen nun untersuchen, ob die Resultate, zu denen er gelangt ist, in der That der Auslegung fähig sind, welche er denselben unterlegt hat, wir wollen untersuchen, ob sie in sich selbst die Bürgschaft ihrer Richtigkeit tragen.

Was die Zusammensetzung des Naphthalins betrifft, so bin ich im Zweifel, ob diejenige die richtige ist, welche man gewöhnlich dafür annimmt. Alle Analysen dieses Körpers, welche in dem hiesigen Laboratorium gemacht wurden, geben mehr Kohlenstoff als der Formel C_5 H_4 entspricht, nämlich 94,5 — 94,2 — 94,6 pCt.; man erhielt ferner 6,2, 6,1 pCt. Wasserstoff. Der Ueberschuss an Kohlenstoff lässt sich nicht erklären, da, wie man weiss, Fehler in der Verbrennung ihn unter allen Umständen vermindern. Wasserstoff muss man bei dieser Analyse stets im Ueberschuss erhalten, da man das Kupferoxyd, wenn es in die Verbrennungsröhre eingebracht ist, von der Feuchtigkeit, die es aus der Luft angezogen hat, der Flüchtigkeit, des Naphthalins wegen nicht mehr befreien kann. In der von Hrn. L. angestellten neuen Analyse (Ann. 39. Bd. p. 197) hat er ganz ähnliche Resultate erhalten; von 100 Th. N. erhielt er, richtig berechnet

94,235	Kohlenstoff
6,333	Wasserstoff
100,566.	

Vertheilt man den erhaltenen Ueberschuss auf die beiden Bestandtheile, so rechnet man, wie es sich von selbst versteht, zu dem Wasserstoff, den die Substanz enthält, auch noch den Wasserstoff des hygroscopischen Wassers und man kommt auf diese Art auf die Formel C_4 H_4; zieht man aber den Ueberschuss von dem erhal-

tenen Wasserstoff ab, so kann man nur die folgende Formel daraus berechnen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	1528,70 —	94,48 —	94,233
H_{15}	93,59 —	5,62 —	5,767
	1622,29.		

Nach dieser Zusammensetzung hört die gleiche Zusammensetzung des Naphthalins mit dem Parenaphthalin auf; eine neue und wiederholte Bestimmung des specifischen Gewichtes des Naphthalindampfes wird entscheiden, in wie weit diese Schlüsse begründet sind. Beim Zusammenbringen des Naphthalins mit Chlor wird es unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt, es entstehen nach Hrn. L. Producte, von denen das eine flüssig und ölartig ist, er nennt es Hydrochlorate de Chlornaphthalase. Von 100 Th. desselben erhielt er

61,135 Kohlenstoff
3,525 Wasserstoff.

Das Chlor wurde nicht bestimmt. Hr. Laurent berechnet darauf die Formel $C_{20}\ H_{16}\ Cl_4$, welche er nach einer neuen Methode spaltet in $C_{20}\ H_{14}\ Cl_2 + Cl_2\ H_2$. Diese Formel erklärt die Bildung dieses Körpers aus dem N. vollkommen, allein sie ist der blose Ausdruck der Vorstellung, die er sich von ihrer Entstehung gemacht hat. Wenn man für Chlor nimmt, was an obigen Zahlen an 100 fehlt, so kann man darauf keine andere Formel als die folgende berechnen:

C_{20}	1528,7 —	61,08
H_{14}	87,3 —	3,49
Cl_4	885,3 —	35,43
	2501,3.	

Diese Formel ist der Ausdruck der Erfahrung, sie erklärt aber die Bildung des Körpers aus dem N. nach der Theorie des Hrn. L. nicht.

Die obenerwähnte Verbindung der Destillation unterworfen zersetzt sich in Salzssäure und einen neuen Körper, der durch die Analyse gab

67,81 Kohlenstoff
3,86 Wasserstoff.

Auch in dieser Analyse wurde das Chlor nicht bestimmt. Herr L. berechnet aus diesen Zahlen die Formel $C_{20}\ H_{15}\ Cl_3$, welche in 100 giebt

66,83 Kohlenstoff
4,09 Wasserstoff.

Diese Formel ist in eben so directem Widerspruch mit der Erfahrung, als wie die vorhergehende; weit entfernt einen Verlust an Kohlenstoff und einen Ueberschuss an Wasserstoff zu bekommen, so wie es bei Verbrennungen mit Kupferoxyd gewöhnlich ist, giebt der Versuch mehr Kohlenstoff als die Theorie und weniger Wasserstoff. Man kann keinen andern Schluss ziehen, als dass die Erklärung der Bildung dieses Körpers nach entschieden falsch ist.

Wenn man die erste Chlorverbindung anstatt für sich, mit Zusatz von Kali destillirt, so erhält man einen neuen Körper, der in zwei Analysen gab:

72,4 — 73,1 Kohlenstoff
4,0 — 4,0 Wasserstoff.

Auch in dieser Analyse wurde das Chlor nicht bestimmt. Der theoretische Ausdruck des Herrn Laurent für diesen Körper ist $C_{20}\ H_{14}\ Cl_2$, welches giebt

74,25 Kohlenstoff
4,24 Wasserstoff.

Hier giebt also die Formel mehr Wasserstoff als der Versuch und der letztere in der einen Analyse 1,85 pCt., in der andern 1,15 pCt. Kohlenstoff zu wenig; auch hier muss man schliessen, dass entweder die Formel oder der Versuch falsch ist. Eine vierte Chlorverbindung ist das

Hydrochlorate de chloronaphthalese, sie lässt sich mit grosser Leichtigkeit vollkommen rein erhalten und ist von ihm mit grösserer Sorgfalt als die andern analysirt worden, selbst das Chlor wurde ausnahmsweise in einer Analyse (Ann. T. XL. p. 181.) bestimmt, was ich ausdrücklich bemerke, und besondere Vorsicht wurde auf die Bestimmung des Wasserstoffs verwendet. Vier Analysen gaben:

I.		II.		III.		IV.
45,07	—	44,51	—	44,80	—	45,10
2,70	—	2,74	—	2,61	—	2,50

Chlor wurde in drei nicht bestimmt. 52,40.

Auf diese Zahlen lässt sich durchaus keine andere Formel als die folgende berechnen:

C_{20}	—	1528,74	—	45,15
H_{14}	—	87,35	—	2,57
Cl_8	—	1770,60	—	52,28
		3386,69	—	100.

Selbst diese Formel ist nicht befriedigend, denn durch den Versuch wurde mehr Chlor und weniger Wasserstoff erhalten, ganz genau passt nur die Formel C_{40} H_{27} Cl_{16}.

Weder die eine noch die andere passt aber für die Theorie des Herrn Laurent und in der vollen Ueberzeugung, dass der Versuch nach der Theorie modificirt werden muss, giebt er uns die Formel C_{20} H_{16} Cl_8, wonach also in diesem Körper 2 Atome Wasserstoff mehr angenommen worden, als er in der That enthält. Aus dem ebenerwähnten Körper erhält man durch Behandlung mit Salpetersäure die Naphthalinsäure, deren Entstehung nach seiner Theorie auf eine befriedigende Art entwickelt wird, wenn man nämlich die so eben als falsch erwiesene Zusammensetzung der Chlorverbindung zu Grunde legt.

Ich will mit diesen Beispielen nicht weiter fortfahren, sie sind genügend, um Jeden zu überzeugen, dass die

Grundlage der ganzen Theorie des Herrn Laurent auf durchaus unrichtigen und von ihm erdachten Voraussetzungen beruht; seine ganze Arbeit ist ein Beleg, wie wenig Erfahrung er in dieser Art von Untersuchungen besitzt, es sind die ersten analytischen Versuche eines Anfängers, welche alle Nachsicht verdienen würden, wenn er nicht die unbegreifliche Anmassung damit verbände, umfassende und positive Gesetze darauf zu begründen.

Herr Laurent giebt eine Formel über die Zusammensetzung der Naphthalinsäure, aber das Atomgewicht derselben ist von ihm nicht bestimmt worden, er bemerkt zwar, dass das Kalisalz nach der Formel $C_{10} H_4 O_4 + KO$ zusammengesetzt ist, aber er hat es nicht für angemessen erachtet, uns seine Analyse mitzutheilen, man kann sogar mit Gewissheit annehmen, dass sein hypothetisches Atomgewicht falsch ist, denn bei der Analyse des Silbersalzes sagt er uns, dass das Atomgewicht der Säure mit Hülfe dieses Salzes nicht mit Genauigkeit ausgemittelt werden konnte, *weil sich dieses Salz beim Glühen stark aufblähe*. Ich kann es nicht begreifen, dass Herr Laurent nur an diesen einzigen Weg der Analyse eines Silbersalzes in Beziehung auf die Feststellung der allerwichtigsten Thatsache gedacht hat, um so mehr, da ihm die Analyse des Ammoniaksalzes 1 pCt. Kohlenstoff mehr gab, als seine Formel verlangt.

Er begnügt sich nicht allein mit einer durchaus falschen Interpretation der gefundenen Thatsachen, sondern um seine Theorie zu stützen, erfindet er Analogien, wenn sie ihm fehlen. Seite 128 des T. LXI. der Ann. d. Chm. sagt derselbe:

„Die Erzeugung der Naphthalinsäure ist der Bildung der Essigsäure aus dem Oel des ölbildenden Gases ähnlich, wenn man es der Einwirkung des Sonnenlichtes bei Gegenwart von Wasser aussetzt.

$$
\begin{array}{l}
Cl_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2 \text{ Oel des ölbildenden Gases} \\
\quad - Cl_2 - H_2\ Cl_2 \\
\quad + O + O \\
\hline
C_4\ H_6\ O + O_2 \text{ Essigsäure.}
\end{array}
$$

Man weiss nun, dass das Oel des ölbildenden Gases unter diesen Umständen nicht die geringste Veränderung erleidet, und es ist mir gänzlich unbekannt, von wem diese Art der Zersetzung beobachtet worden ist; dass das Chloroform sein Chlor gegen Sauerstoff austauscht, mit Kali z. B. in Ameisensäure und Chlorkalium zerfällt, ist eine Meinung, welche bis jetzt noch jeder Begründung ermangelt.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich die vortreffliche Arbeit des Herrn Regnault über die Zusammensetzung des Oels des ölbildenden Gases als den Ursprung der Theorie und aller Irrthümer des Herrn Laurent bezeichne. In seiner ersten Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin ist von einer Theorie der organischen Verbindung keine Rede, einige Zeit darauf macht aber Hr. Regnault seine Analysen bekannt, und damit wurde die Ueberzeugung bei Herrn Laurent hervorgerufen, dass das Chlor gegen Naphthalin sich vollkommen ähnlich verhalten *müsse*. Alle seine Analysen sind darnach modificirt worden.

In den angeführten Beispielen habe ich gezeigt, dass Hr. Laurent in seinen Analysen stets weniger Wasserstoff erhalten hat, als ihre Entstehung nach seiner Theorie zulässt. Man konnte glauben, dass dieser Fehler lediglich in der Methode der Analyse liege, aber diese Meinung ist leicht zu widerlegen. Herr Laurent hat zur Entfernung des hygroscopischen Wassers aus der Mischung, die er der Verbrennung unterwarf, nie die Luftpumpe angewandt, und sein erhaltenes Wasser ist also unter allen Umständen noch zu hoch ausgefallen, es ist ferner

zu hoch, weil sich bei Verbrennung von Chlorverbindungen eine Verflüchtigung von Chlorkupfer, welches sich in der Chlorcalciumröhre absetzt und ihr Gewicht vermehrt, nicht vermeiden lässt. Ich will zum Beweise drei Analysen von ihm hier anführen von Substanzen, über deren Wasserstoffgehalt man nicht ungewiss ist, man wird sehen, dass Hr. Laurent, anstatt zu wenig Wasserstoff, so wie alle andern Chemiker, einen kleinen Ueberschuss erhielt.

Ich habe mir die Mühe gegeben, das Benzoyl und das Hydrobenzamid darzustellen und zu analysiren, und lasse meine Analyse als eine Bestätigung ihrer Zusammensetzung folgen:

Benzoin.

	Theorie.		Wöhler u. Liebig.		Laurent.
Kohlenstoff . .	79,56	—	79,325	—	78,652
Wasserstoff . .	5,56	—	5,688	—	5,772
Sauerstoff . . .	14,88	—	14,987	—	15,576
	100		100		100

Benzoyl.

	Theorie.		Liebig[1])		Laurent. I.		Laurent. II.
Kohlenstoff . .	80,32	—	80,242	—	80,43	—	80,79
Wasserstoff . .	4,68	—	4,733	—	4,91	—	4,77
Sauerstoff . . .	15,00	—	15,025	—	14,66	—	14,44
	100,00		100		100		100

---

[1]) Nämlich 0,2415 Gramm Substanz lieferten 0,702 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

Hydrobenzamid.

	Theorie.		Laurent.		Liebig [1]) I.		Liebig II.
Kohlenstoff . .	84,75	—	84,405	—	84,31	—	84,804
Wasserstoff . .	5,94	—	6,383	—	6,07	—	6,083
Stickstoff . . .	9,31	—	9,212	—	9,62	—	9,113
	100		100		100		100

Wenn Herr Laurent also Substanzen analysirt, die 10—12 oder 14 Atome Wasserstoff wirklich enthalten, so bekommt er nicht weniger, als diese Verhältnisse ausdrücken, sondern er erhält in den ersten 10 Atome und etwas Wasserstoff mehr, in der andern 12 und einen Ueberschuss, nur bei der Analyse der dritten 14 und einen Ueberschuss. Das Hydrochlorate de Chloronaphthalese kann also nicht 16 Atome Wasserstoff enthalten, denn er erhielt anstatt 16 und einen kleinen Ueberschuss, noch etwas weniger als 14 Atome.

Ich habe die vorstehenden Analysen des Hrn. Laurent noch aus einem andern Grunde mitgetheilt; sie sollen nämlich darthun, dass diesem Chemiker die Fähigkeit nicht abgeht, zu schätzbaren Resultaten zu gelangen, dass er sie in der Wirklichkeit erhält, sobald nicht die verderblichste aller Richtungen auf ihn einwirkt. Ich will noch weiter beweisen, dass seine Zeit und Arbeit und alle seine Bemühungen für ihn und für die Wissenschaft verloren sind, sobald er den einzigen Weg zur Wahrheit, den Weg des Experiments verlässt und sich von seinen Speculationen beherschen lässt.

---

[1]) Nämlich 0,410 Sbstz. lieferten 0,224 Wasser und 1,265 Kohlensäure. 0,349 geben 1,0705 Kohlensäure und 0,191 Wasser. Ferner erhielt man von 1,000 Gr. Substanz 0,323 Salmiak.

Von der Ansicht ausgehend, dass das Benzoyl ein Körper sey, der sich wie Jod oder Chlor gegen Alkalien verhalten müsse, stellte er eine Untersuchung dieser Einwirkung in diesem Gesichtspunkte an. Man weiss, dass der Körper, den man Benzoyl nennt, nicht die Fähigkeit besitzt, mit einfachen Körpern wie mit Chlor etc. Verbindungen einzugehen, dass es in dieser Beziehung verschieden ist von dem Benzoyl, was man als das Radical der Benzoesäure betrachtet. Nach seiner Voraussetzung nun müsste das Benzoyl mit Kali auf der einen Seite Benzoesäure und auf der andern Bittermandelöl oder einen diesem gleich zusammengesetzten Körper erzeugen. Diese Schlüsse bestätigten sich, er erhielt in der That Benzoesäure und einen andern Körper, der Schwefelsäure carminroth färbte, von dem er übrigens nicht gewiss ist, ob er Bittermandelöl ist oder nicht.

Ich habe diese Versuche wiederholt und gefunden, dass sich hierbei weder Benzoesäure noch Bittermandelöl, sondern ein neuer Körper bildet, dass alle Schlüsse, die er aus seinen Beobachtungen zieht, falsch sind. Erwärmt man Benzoyl mit einer weingeistigen Auflösung von Kali, so löst es sich mit tief blauer Farbe auf, welche bei einiger Digestion wieder verschwindet, die Zersetzung ist aber bei diesem Zeitpunkte noch lange nicht beendigt. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich eine Menge Krystalle von unverändertem Benzoyl ab; setzt man eine neue Quantität Kali zu, so kommt die blaue Farbe wieder, und verschwindet nach einiger Zeit wie vorher; wird dieser Zusatz von Kali so oft wiederholt, bis zuletzt die Flüssigkeit farblos bleibt, so erhält man nach der Entfernung des Weingeistes keinen Niederschlag und keine Krystalle mehr. Verdünnt man nun die alkalische Flüssigkeit mit Wasser und setzt, nachdem man

sie vorher zum Sieden erhitzt hat, einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure zu, so scheidet sich eine sehr geringe Menge einer öl- oder harzähnlichen Materie ab, die man durch Filtration von der Flüssigkeit trennen kann, und überlässt man letztere dem Erkalten, so bilden sich darin, indem sie anfangs milchig wird, sehr glänzende durchsichtige harte Krystalle, welche mit Benzoesäure nicht die geringste Aehnlichkeit haben.

Diese Krystalle lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter auf, sie lassen sich umkrystallisiren ohne Veränderung, sie reagiren stark sauer und sind durchaus nicht flüchtig; in einer höheren Temperatur schmelzen sie und zersetzen sich zuletzt unter Ausstossung eines veilchenblau gefärbten Dampfes und eines weissen krystallinischen Sublimats. Sie verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewichte.

0,334 Grm. Substanz gaben 0,161 Wasser und 0,895 Kohlensäure; diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	74,0116
Wasserstoff	5,3559
Sauerstoff	20,6325.

Diese Säure giebt nach Neutralisation mit Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, den man benutzte, um ihr Atomgewicht zu bestimmen.

0,159 Grm. dieses Silbersalzes lieferten	0,045 Grm. Silber	
0,079 „ „ „ „	0,0255 „ „	

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht der Säure 2736,..., nach der andern 2724,... Die Resultate der Analyse mit zu Grundlegung dieses Atomgewichtes entsprechen folgender Formel:

C_{28} . . .	2140,180 —	74,05
H_{24} . . .	149,754 —	5,18
O_6	600,000 —	19,77
	2889,934	100.

Hiernach ist also klar, dass diese Säure im krystallisirten Zustande 1 At. Wasser enthält, was sie abgiebt, indem sie sich mit Silberoxyd verbindet; die wasserfreie Säure ist also nach der Formel C_{28} H_{22} O_5 zusammengesetzt.

Es ist hier der Ort nicht, an diese Analyse Betrachtungen über die Entstehung dieser Säure anzuknüpfen, ihre Bildung ist vielmehr zu einfach, als dass eine Theorie darüber sich nicht jeder Chemiker selbst aufstellen könnte. Mein Zweck war, dem Hrn. Laurent zu beweisen, dass seine vorgefassten Ansichten ihn auf Irrwege geführt haben, und dieser Zweck ist erreicht.

Es giebt kein grösseres Missgeschick für einen Chemiker, als wenn er sich von vorgefassten Ideen nicht losreissen kann, wenn die Befangenheit des Geistes so weit geht, über jede von der Vorstellung abweichende Erscheinung sich eine Erklärung zu schaffen, eine Erklärung, die nicht dem Experimente entnommen ist. Am meisten findet sich diess bei Personen, die keine Erfahrung in chemischen Untersuchungen besitzen. Fälle dieser Art kommen täglich vor. Wenn ich einem Anfänger in der Analyse ein Mineral gebe, mit der Bemerkung, dass er Antimon, Blei und Kali darin zu suchen habe, so bin ich gewiss, dass er Antimon, Blei und Kali findet, trotz der abweichendsten Reactionen, allein über jede Anomalie macht er sich eine Erklärung, mit der er zufrieden ist.

Ich kenne einen Chemiker, welcher bei einem Aufenthalte in Kreuznach sich mit der Untersuchung der dortigen Salzmutterlauge abgab; er fand darin Jod, er beobachtete, dass die Jodstärke über Nacht feuergelb gefärbt wurde; die Erscheinung fiel ihm auf, er liess sich eine grosse Quantität Mutterlauge kommen, sättigte

sie mit Chlor und erhielt durch Destillation eine bedeutende Menge einer Flüssigkeit, welche die Stärke gelb färbte und die äussern Eigenschaften von Chlorjod besass, aber in vielen Reactionen mit dieser Verbindung nicht übereinstimmte, alle Abweichungen erklärte er sich aber ganz befriedigend, *er machte sich eine Theorie darüber*. Einige Monate darauf erhielt er die schöne Arbeit des Hrn. **Balard**, er war im Stande, den nämlichen Tag eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Broms zu Eisen, Platin und Kohle bekannt zu machen; denn **Balard**'s Brom stand in seinem Laboratorium als flüssiges Chlorjod signirt. Seit dieser Zeit macht er keine Theorien mehr, wenn sie durch unzweideutige Versuche nicht bewiesen und gestützt werden können; ich kann versichern, dass er dabei nicht schlecht gefahren ist.

Die Analyse und Theorie der Acide chlorophenisique des Hrn. **Laurent** ist nach ähnlichen Principien angestellt; er erhält 2 pCt. Chlor zu viel und 1 pCt. Kohlenstoff in der Analyse zu wenig, aber diese Differenz lässt sich, sagt er S. 59, (Ann. d. Ch. LXIII.) sehr leicht erklären, und er erklärt sie auch nach Art des Chemikers, der Brom in Chlorjod übersetzt hatte.

Hr. **Laurent** spricht neuerdings bei vielen Gelegenheiten von *seiner* Theorie, *seiner* Ansicht, *seinen* Prophezeihungen, wo ich weiter nichts sehe, als Rechenexempel, wo Schlüsse gemacht werden, die in keiner Beziehung stehen, weder zu seinem *Grund*- noch zu seinen *abgeleiteten Radicale*. Ein Beispiel wird dies deutlich machen. Wenn man zu einem Atom Zimmtsäure 4 Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals und 2 At. Wasser hinzutreten lässt, so erhält man 3 At. Pyrogallussäure. Oder wenn man zu 2 At. Oelsäure $C_{70}\,H_{120}\,O_{10}$

hinzutreten lässt 3 At. Wasser, so erhält man 3 At. Oenanthsäure 3 (C_{14} H_{26} O_2). Manche andere seiner Entdeckungen, welche er seiner Theorie zuschreibt, kommen mir vor, wie das Verfahren eines sehr achtbaren und rechtlichen Apothekers, welcher mir vor einiger Zeit eine Abhandlung über die Darstellung des Aethers zuschickte, worin er die Methode von Boullay und die Verbesserungen von Geiger als seine eigenen Erfindungen beschreibt. Er war unvorbereitet und so überrascht durch den wirklich günstigen Erfolg, den diese Methode gab, dass er nicht glauben konnte, irgend ein anderer Mensch habe vor ihm etwas ähnliches erlebt; er schrieb diesen Erfolg nicht der Methode, sondern dem von ihm construirten Destillirapparate zu, aber dieser wich im Principe nicht im entferntesten von dem von Geiger verbesserten ab.

Eine Nutzanwendung geht für uns alle aus dieser Kritik der Theorien des Hrn. Laurent hervor. Man wird bei aufmerksamer Beachtung sehen, dass die Theorie des ölbildenden Gases die Mutter der seinigen ist. Es ist eben der Fluch, der auf einer falschen Ansicht liegt, dass sie in sich selbst den Keim zu immer neuen Irrthümern trägt, die sie als Missgeburten zur Welt bringt, als Krüppel und elende Wesen, welche sterben, sobald man sie der gesunden Luft aussetzt. Oeffnen wir unsere Thüre einem einzigen dieser Geschöpfe, wer giebt uns ein Recht, sie den andern zu schliessen, die von ihm ihr Bestehen, ihr Leben erhielten. — Ich werde in einem andern Aufsatze die Theorie der organischen Säuren des Hrn. Mitscherlich besprechen.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff;

neue isomerische Verbindung der Aetherschwefelsäure

von *V. Regnault.*

(Von dem Verfasser mitgetheilt.)

Wenn man in eine U förmig gebogene Röhre Doppelt-Kohlenwasserstoff und wasserfreie Schwefelsäure zusammenleitet, so findet unter grosser Temperaturerhöhung eine Verbindung statt, und es wird eine weisse krystallinische Materie gebildet, die als strahliger Ueberzug die Wände des Glases bekleidet. Wenn diese Reaction in ihrer ganzen Genauigkeit stattfinden soll, so muss man ein vollkommen gereinigtes Kohlenwasserstoffgas dazu verwenden, und da bekanntlich dieses Gas aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist dargestellt, immer eine bedeutende Menge von Aether- und Alkoholdampf mit sich führt, so muss es von beiden gereinigt werden. Zu diesem Ende liess ich das Gas zuerst eine Kalilösung durchstreichen, um ihm die Kohlensäure zu benehmen, sodann zwei Woulfische Flaschen, zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, und endlich einen ebenfalls mit Schwefelsäure angefüllten Kugelapparat. Die erste Flasche mit Säure färbte sich während der Arbeit stark; die zweite begann erst gegen das Ende eine leicht gelbliche Färbung anzunehmen. Das so gereinigte und getrocknete ölbildende Gas gelangte nun in eine lange, U förmig gebogne Röhre, in welche zu glei-

cher Zeit wasserfreie Schwefelsäure trat, die durch Kochen aus Nordhäuser Schwefelsäure entwickelt wurde.

Die unter diesen Umständen gebildete feste Materie schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 80°, und erstarrt beim Erkalten aufs neue zu einer krystallinischen Masse. Dieser Körper löst sich leicht in Wasser auf und bildet dann eine stark saure Flüssigkeit. Durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt erhält man aus derselben eine grosse Menge eines auflöslichen Salzes, welches ohne Zersetzung abgedampft werden kann. Es krystallisirt alsdann in kleinen, unbestimmten, halb durchsichtigen Blättchen. Es verliert weder im trocknen leeren Raume, noch bei einer Temperatur von 150° etwas von seinem Gewichte; höheren Hitzgraden ausgesetzt fängt es erst bei einer Temperatur jenseits 300° an sich zu zersetzen; es bläht sich alsdann ausserordentlich auf, wodurch die Bestimmung der festen Bestandtheile sehr unsicher gemacht wird. Diesem Aufblähen kann man jedoch vollständig begegnen, wenn man das Salz vorher mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet.

I. 0,695 des Salzes gaben 0,419 schwefelsauren Baryt
II. 0,685 » » » 0,412 » »
0,850 » » mit einem Gemenge von Salpeter

und kohlensaurem Natron verbrannt, gaben 1,004 schwefelsauren Baryt.

I. 1,184 gaben 0,276 Wasser und 0,530 Kohlensäure
II. 1,293 » 0,310 » » 0,578 »

Aus vorstehenden Versuchen erhält man:

	I.		II.
Wasserstoff . . .	2,59	—	2,66
Kohlenstoff . . .	12,38	—	12,36
Sauerstoff	4,87	—	4,80
Baryt	39,56	—	39,58
Schwefelsäure . .	40,60	—	40,60
	100,00		100,00

was zu folgender Formel führt:

10 At.	Wasserstoff . .	62,4	—	2,572
4 »	Kohlenstoff . .	305,7	—	12,596
1 »	Sauerstoff . . .	100,0	—	4,119
1 »	Baryt	956,9	—	39,421
2 »	Schwefelsäure .	1002,3	—	41,292
		2427,3		100,000

nämlich zu der Zusammensetzung des trocknen *aetherschwefelsauren Baryts;* da unser Salz aber kein Krystallwasser enthält, und eine hohe Temperatur erträgt, ohne sich zu zersetzen, so kann es nichts anders seyn, als *isaethionsaurer Baryt.* In der That stimmen auch alle Eigenschaften dieses Salzes vollkommen mit denjenigen überein, welche Magnus und Liebig bei dem isaethionsauren Baryt beschrieben haben.

Um jedoch über die Identität beider Salze den leisesten Zweifel zu entfernen, schritt ich noch zur Analyse der Kupfer- und Kalisalze, welche von Liebig untersucht worden sind.

Das Kupfersalz krystallisirt in unregelmässigen Octaëdern, von sehr blassgrüner Farbe.

1,690 verloren bei 140° C. 0,182 Wasser, für 100 10,76
0,981 trockn. Salzes gab 0,293 Wasser u. 0,549 Kohlens.

wonach

Wasserstoff 3,32

Kohlenstoff . . . . 15,47.

Die Formel $S_2\ O_6 + C_4\ H_{10}\ O + CuO$ giebt:

Wasserstoff 3,17

Kohlenstoff . . . . 15,54.

Nimmt man 2 Atome Wasser in dem krystallisirten Salze an, so müsste es 10,26 pCt. abgeben.

Das Kalisalz krystallisirt in sehr glänzenden Blättchen, welche denen des chlorsauren Kalis gleichen, oder auch in rhombischen Prismen. Es verliert nichts wenn es erhitzt wird.

0,441 gaben 0,230 schwefelsaures Kali

0,597, mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, gaben 0,862 schwefelsauren Baryt.

1,015 gaben 0,280 Wasser und 0,525 Kohlensäure, woraus:

			Berechnet.	Gefund.
10 At.	Wasserstoff . . .	62,4 —	3,02 —	3,06
4 »	Kohlenstoff . . .	305,7 —	14,84 —	14,50
1 »	Sauerstoff	100,0 —	4,81 —	4,81
1 »	Kali	589,9 —	28,63 —	28,20
2 »	Schwefelsäure .	1002,3 —	48,70 —	49,63
		2060,3	100,00	100,00

Die vollkommene Uebereinstimmung dieser Resultate mit denjenigen, welche Prof. Liebig für die entsprechenden Verbindungen der Isaethionsäure erhielt, beseitigen jeden Zweifel der Identität.

Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas bildet sich kein anderes Nebenproduct, noch wasserhaltige Schwefelsäure. Der folgende Versuch wird diess deutlich zeigen. Nachdem, wie gewöhnlich, die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure

mit dem ölbildenden Gase bewirkt war, liess man noch lange Zeit Doppeltkohlenwasserstoff in die Röhre streichen, um die freie Schwefelsäure zu sättigen, welche sonst in grosser Menge dem Producte beigemischt ist, und um diesen Zweck noch mehr zu begünstigen, erhielt man die Röhren in einer Temperatur von 50° bis 60°. Die geschmolzene Masse verbreitete jedoch, als sie aus der Röhre gegossen wurde, noch starke Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, deren Sättigung nicht vollständig erreicht worden war. Man hat nun einen Theil der Substanz in Wasser gelöst und mit einer gewogenen Menge sehr reinen kohlensauren Baryts gesättigt.

Verbrauchter kohlensaurer Baryt	2,549
Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt . .	1,342
darunter	0,688
nicht angegriffner kohlensaurer Baryt . . .	0,654
aufgelöster	1,895
oder 1,895 kohlensaurer Baryt = Baryt . .	1,470
0,688 schwefelsaurer » = » . .	0,452
Baryt in Verbindung mit Isaethionsäure . .	1,018

Demnach ist mit der Isaethionsäure eine etwa $2^1/_2$ mal grössere Menge Baryt verbunden, als mit der Schwefelsäure; und da die Isaethionsäure 2 Atome Schwefelsäure enthält, so kann man schliessen, dass von 6 At. Schwefelsäure, die mit ölbildendem Gas in Berührung kommen, 5 At. an das Gas treten, während ein einziges At. in freiem Zustande bleibt, und zwar grossentheils im wasserfreien Zustande, indem die Masse an die Luft gebracht eine reichliche Menge von Dämpfen ausstösst. Es ist demnach klar, dass hier einfach eine Verbindung des ölbildenden Gases mit der wasserfreien Säure stattgefunden hat, und keine Reaction eintreten konnte, ähnlich wie diess bei der Bildung der Benzoëschwefelsäure

und Naphthalinschwefelsäure der Fall ist, wo immer eine Bildung von wasserhaltiger Schwefelsäure veranlasst wird. Es ist zu bemerken, dass die in obigem Versuche gefundene Menge an freier Schwefelsäure vermehrt wird, durch die ganze Menge der mit überdestillirenden Schwefelsäure mit 1 At. Wasser, welche die wasserfreie Schwefelsäure begleitet, wenn sie aus Nordhäuser Säure dargestellt wird.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich also direct mit dem Doppeltkohlenwasserstoff und bildet die Verbindung $C_4 H_8 + 2SO_3$, aber indem sie sich in Wasser auflöst, bemächtigt sie sich eines Atoms Wasser und wird zu Isaethionsäure $C_4 H_8, 2SO_3 + H_2 O = C_4 H_{10} O + 2SO_3$; sie hat nun ihre Natur augenfällig verändert, denn vorher sehr beständig, ist sie nun sehr unbeständig geworden, und die Auflösung kann ohne Zersetzung nicht mehr abgedampft werden, weder durch Wärme, noch im trocknen, leeren Raume, noch selbst in trockner Luft, und die isaethionsauren Salze geben ihr Atom Wasser bei keiner Temperatur mehr ab.

Die Art und Weise, mit welcher der Doppeltkohlenwasserstoff sich zu wasserfreier Schwefelsäure verhält, scheint mir das grösste Licht über die Aethertheorie zu verbreiten. Man kann nun nicht mehr umhin, von der grossen Analogie, welche das ölbildende Gas unter diesen Umständen mit dem Ammoniak darbietet, überrascht zu werden. Wir wissen aus den schönen Versuchen von H. Rose, dass das Ammoniak sich mit den wasserfreien Säuren verbindet und Verbindungen bildet, welche ganz verschieden sind von den entsprechenden Ammoniaksalzen. Die Verbindungen mit Wasser zusammengebracht, verwandeln sich jedoch entweder augenblicklich, oder nach einiger Zeit in gewöhnliche Ammoniaksalze. Diess beruht darauf, dass das Ammoniak ein

Atom Wasser aufnimmt und Ammoniumoxyd bildet. Das ölbildende Gas verhält sich auf eine vollkommen ähnliche Weise. Mit der wasserfreien Schwefelsäure bildet es die Verbindung $C_4 H_8 + 2SO_3$; aber bei Gegenwart von Wasser nimmt $C_4 H_8$ noch $H_2 O$ auf, und bildet nun Aethyloxyd, $C_4 H_{10} O$, und dieses Oxyd ist es, welches jetzt in alle Aetherverbindungen eingeht.

Die Isaethionsäure muss demnach auch als eine Verbindung von Aethyloxyd und Schwefelsäure betrachtet werden, und tritt dann als vollkommen isomer mit der Aetherschwefelsäure auf, während Hr. Liebig sich bewogen fühlt, sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Aether anzusehen, welches 2 Atome Wasserstoff verloren hat, dass also die Zersetzung, durch welche diese Säure aus absolutem Aether und wasserfreier Schwefelsäure gebildet wird, die folgende wäre:

$$C_4 H_{10} O + 2SO_3 = C_4 H_8 O + S_2 O_5 + H_2 O.$$

Sie würde in diesem Falle ähnlich den Zersetzungen seyn, welche die Benzoëschwefelsäure und Naphthalinschwefelsäure erzeugen. Diese Erklärung lässt sich jedoch nicht auf die Bildung der Isaethionsäure aus ölbildendem Gas und wasserfreier Schwefelsäure anwenden. Es bestünde überdiess zwischen den isaethionsauren, den naphtalinschwefelsauren und benzoëschwefelsauren Salzen noch der Unterschied, dass bei den letztern das gebildete Atom Wasser ausgeschieden wird, während bei den isaethionsauren Salzen dieses Atom Wasser in der Verbindung derselben bleibt, und man nun nicht einsieht, in welchem Zustand es zurückgehalten wird, denn als Krystallwasser kann es nicht darin bestehen, da man isaethionsaures Kali über 300° erhitzen und selbst schmelzen kann, ohne dass es sich zersetzt oder Wasser abgiebt.

Gegen den Versuch, auf welchen Hr. Liebig seine Ansicht über die Zusammensetzung der Isaethionsäure stützt, liess sich vielleicht Einiges einwenden. Hr. Liebig bemerkt, dass bei dem Erhitzen eines *isaethionsauren* Salzes mit Kali die Zersetzung ohne Schwärzung der Stoffe und unter Entwicklung von Wasserstoffgas vor sich geht. Die geschmolzene Masse enthält die Hälfte des Schwefels im Zustande von Schwefelsäure und die andere Hälfte als schweflige Säure. Die *unterschwefelsauren* Salze bieten bekanntlich dieselbe Erscheinung dar, während die *aetherschwefelsauren* Salze mit Kali erhitzt nur schwefelsaures Kali geben. Diese Verschiedenheit kann jedoch ganz einfach darin begründet seyn, dass die aetherschwefelsauren Salze bei einer viel niedrigern Temperatur sich zersetzen als die isaethionsauren, und folglich bei einer Temperatur niedriger als die, bei welcher der reducirende Bestandtheil zersetzend auf die Schwefelsäure einwirken könnte.[1]) Es wird in der That angenommen, dass wenn ein aetherschwefelsaures Salz mit Kalk destillirt wird, die grössere Menge des Aethers der Aetherschwefelsäure sich als Alkohol entwickele, welcher bei niederer Temperatur nicht reducirend wirkt, und dass sich zu gleicher Zeit eine gewisse Menge des neutralen schwefelsauren Salzes von Serullas bildet, welches ebenfalls seine Säure mit der grössten Leichtigkeit an mächtige Basen abgiebt. Die isaethionsauren Salze

---

[1]) Hr. Regnault spricht die Vermuthung aus, dass die Schwefelsäure eines schwefelsauren Salzes durch eine organische Materie zu schwefliger Säure reducirt werden kann, wenn diese Materien mit Kalihydrat einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Diess ist ein positiver Irrthum. Wir wissen, dass organische Materien jeder Art mit Kalihydrat erhitzt sich auf die Weise zerlegen, dass sich ihr Kohlenstoff in

zersetzen sich bei einer viel höheren Temperatur, woher sich erklären lässt, dass eine theilweise Reduction stattfinden kann, und diese wird vorzugsweise bei derjenigen Hälfte der Schwefelsäure eintreten, welche noch nicht gesättigt ist. Hr. Liebig bemerkt ferner, dass sich bei der Zersetzung nur Wasserstoffgas entwickle, was vermuthen lässt, dass der Kohlenstoff als Kohlen-

Kleesäure oder Kohlensäure verwandelt; wenn Sauerstoff fehlt, um diese Verbindungen hervorzubringen, so wird das Wasser des Kalihydrats zerlegt, sein Wasserstoff entwickelt sich und sein Sauerstoff tritt an die Substanz. Es ist der nämliche Process, wiewohl in umgekehrtem Sinne, von dem, was wir bemerken, wenn wir Zucker, Schwefelsäure und Wasser mit einander zusammenbringen. Jedenfalls ist also hier das Kali ein mächtiges Oxydationsmittel und der Vorgang ein Oxydationsprocess. Die Temperatur, bei welcher diese Zersetzung vor sich geht, ist stets die nämliche, welche Materie man auch nehmen mag; sie liegt entweder unterhalb des Schmelzpunctes des Kalihydrats oder nahe an demselben, nie über demselben; Glühhitze tritt dabei nie ein, eben weil so lange die Zersetzung dauert, Wasser als Dampf entbunden wird, der die Temperatur herabstimmt. In diesem Oxydationsprocess eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure für möglich zu halten, ist gegen alle Erfahrung; noch viel weniger kann man voraussetzen, dass ein Theil der Schwefelsäure ungebunden in einer Mischung zugegen sey, die einen grossen Ueberschuss von Kali enthält. Bei keiner Art von organischer Substanz, wenn sie unter gleichen Verhältnissen mit schwefelsaurem Kali und Kalihydrat erhitzt wird, bemerkt man eine Bildung von schwefligsaurem Kali; wenn also die Isaethionsäure merklich Schwefelsäure enthielte, so dürfte sich in der Mischung kein schwefelsaures Kali finden; man findet aber die Hälfte des Schwefels als schwefelsaures Kali wieder, und da dieses Verhalten den unterschwefelsauren Salzen angehört, so kann man mit der grössten Gewissheit auf das Vorhandenseyn der Unterschwefelsäure in der Isaethionsäure schliessen. J.

säure zurückbleibt, also nothwendigerweise irgendwoher Sauerstoff aufgenommen werden muss.

Die Zusammensetzung des isaethionsauren Ammoniaks zeigt ferner, dass das eine Atom Wasser, welches man in dem isaethionsauren Kali, Baryt und getrockneten Kupfersalz antrifft, kein Krystallwasser seyn kann. Das isaethionsaure Ammoniak krystallisirt in sehr deutlichen Octaëdern, die ihre Durchsichtigkeit unter der Luftpumpe nicht verlieren und bei 120° kein Wasser abgeben.

0,677 dieses lange Zeit in der Leere gehaltenen Salzes gaben: 0,390 Wasser und 0,415 Kohlensäure, woraus

Wasserstoff	6,40
Kohlenstoff	16,95.

Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes nach der Formel

$$2SO_3, C_4H_{10}O + N_2H_6 + H_2O \text{ od. } 2SO_3(C_4H_{10}O, N_2H_8O)$$

so hätte man finden müssen:

Wasserstoff	6,24
Kohlenstoff	17,01[1])

---

[1]) Das aetherschwefelsaure Ammoniak besitzt dieselbe Zusammensetzung. Dieses Salz krystallisirt in breiten Blättern, deren Begränzungen unbestimmt sind, welche jedoch sichtbar rechtwinklige Spaltungsflächen zeigen. Das an der Luft zerfliessende Salz verliert weder im leeren Raume, noch bei 100° Wasser.

I. 0,770 des in der Luftleere getrockneten Salzes gaben
0,445 Wasser
0,458 Kohlensäure.

II. 0,762 desselben Salzes gaben
0,450 Wasser
0,460 Kohlensäure,

demnach

	I.	II.
Wasserstoff	6,42 —	6,56
Kohlenstoff	16,34 —	16,69.

und das isaethionsaure Ammoniak bietet eine Zusammensetzung, ähnlich der der übrigen Ammoniaksalze. Würde man im Gegentheil die Formel

$$S_2 O_5 + C_4 H_{10} O + N_2 H_6 + 2H_2 O$$

annehmen, so würde das isaethionsaure Ammoniak eine Anomalie in der Reihe der Ammoniaksalze seyn. Diejenigen Chemiker also, welche annehmen, dass das Ammoniak mit der wasserfreien Schwefelsäure keine directe Verbindung eingehe, sondern dass sich eine den Amiden analoge Verbindung SO_2, $N_2 H_4$, $H_2 O$ bilde, werden auch eine ähnliche Reaction für den Kohlenwasserstoff zugeben,

$$2SO_3 + C_4 H_8 = S_2 O_5, C_4 H_6, H_2 O.$$

Diese Verbindung in Wasser gebracht, wird ein neues Atom Wasser aufnehmen und Isaethionsäure bilden, deren Formel nun $S_2 O_5$, $C_4 H_6$, $2H_2 O$ seyn würde. Die Isaethionsäure würde demnach Unterschwefelsäure enthalten. — Es scheint mir aber sehr wenig wahrscheinlich, dass bei Gegenwart von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure Wasser gebildet werden könne, welches sich nicht mit letzterer Säure, sondern vielmehr mit dem gebildeten Producte verbinden sollte.

Wenn man eine vollkommene Isomerie der Isaethionsäure und der Aetherschwefelsäure annimmt, so bleibt noch die Schwierigkeit, sich von der Verschiedenheit der Eigenschaften beider Säuren, besonders aber ihrer so verschiedenen Beständigkeit, Rechenschaft zu geben. Diess ist aber nicht der einzige Punct in der Wissenschaft, der uns in eine ähnliche Verlegenheit versetzt.

Ueber eine neue Säure; isomer mit der Aetherschwefelsäure.

Die Isaethionsäure ist nicht die einzige mit der Aetherschwefelsäüre isomere Säure, denn, die Aethionsäure von Magnus nicht gerechnet, bildet sich noch eine andere Aetherschwefelsäure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Weingeist und Aether. Diese Säure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Aetherschwefelsäure sehr leicht durch die Krystallform und die Eigenschaften ihrer Salze.

Man erhält diese neue Säure, welche ich *Althionsäure* nennen will, wenn man Alkohol mit überschüssiger Schwefelsäure bis zu dem Puncte erhitzt, dass die Entwickelung von Doppeltkohlenwasserstoff beginnt. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure ist erforderlich, denn die Verhältnisse, welche man zur Darstellung des Aethers anwendet, geben nur gewöhnliche Aetherschwefelsäure und man findet nur diese letztere Säure in den Rückständen von der Bereitung des Aethers im Grossen. Man erhält die Althionsäure ebenfalls unvermischt mit Aetherschwefelsäure, wenn Aether und Schwefelsäure zusammen erhitzt werden, bis Doppeltkohlenwasserstoff sich zu entwickeln anfängt, das heisst bis zu 160 bis 180°.

Ich verwendete zur Darstellung dieser Säure die Rückstände von der Bereitung des ölbildenden Gases, mittelst eines Gemenges von einem Theil Alkohol mit sechs Theilen Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnten Rückstände wurden mit Kalkmilch gesättigt. Die Auflösung, von welcher man durch Filtriren den grössten Theil des schwefelsauren Kalks getrennt hatte, wurde eingeengt und dann mit Kleesäure niedergeschlagen. Der

kleesaure Kalk wurde entfernt und die saure Flüssigkeit mit Baryterde gesättigt. Der überschüssige Baryt wurde durch einen Strom von Kohlensäure niedergeschlagen. Die Auflösung des althionsauren Baryts kann durch Wärme concentrirt werden und verträgt bis zu einem gewissen Puncte sogar das Kochen, bei dessen Eintreten jedoch das Verdampfen bei niederer Temperatur, und besser noch unter der Glocke fortgesetzt werden muss, weil das Salz sich sonst wie ein ätherschwefelsaures Salz zersetzt.

Die Krystallisation beginnt erst, wenn die Auflösung begonnen hatte Syrupdicke anzunehmen. Das Salz ist bei weitem löslicher als ein ätherschwefelsaures und krystallisirt schwieriger. Wurde das Verdampfen allzusehr beshleunigt, so bilden sich nur amorphe Krystallkrusten auf der Oberfläche der Mutterlauge und an den Wänden der Abdampfschaale. Bei dem freiwilligen Verdampfen erhält man jedoch kugelartige Anhäufungen von sehr feinen, strahligen Prismen. Die Krystalle sind niemals hinlänglich genug ausgebildet, so dass sich ihre Krystallform bestimmen liesse. Zur vollständigen Reinigung des Salzes ist eine zweite Krystallisation erforderlich.

Der althionsaure Baryt ist an der Luft unveränderlich, aber in dem leeren Raume verliert er Krystallwasser.

I. 2,962 verloren in der Luftleere 0,243 Wasser.
II. 2,425 „ „ „ „ 0,218 „

oder für 100

I.	II.
8,20	8,98.

Ferner

I. 0,477 trocknen Salzes gaben 0,285 schwefelsauren Baryt.

II. 0,6255 trockenen Salzes mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen gaben 0,318 kohlensauren Baryt (die Bestimmung der schwefelsauren Baryterde ging verloren).

III. 0,773 trocknen Salzes gaben 0,392 kohlensauren u. 0,926 schwefels. Baryt.

I.	0,792 gaben	0,207 Wasser u.	0,373 Kohlensäure.
II.	0,787 »	0,195 » »	0,362 »
III.	0,820 »	0,212 » »	0,379 »

Aus vorstehenden Versuchen erhält man:

	I.	II.	III.
Baryt	39,21 —	39,44 —	39,35
Schwefelsäure . . .	— —	— —	41,18
Wasserstoff	2,90 —	2,75 —	2,87
Kohlenstoff	13,02 —	12,72 —	12,78
Sauerstoff	— —	— —	3,82
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $2SO_3, C_4 H_{10} O + Ba O$ giebt:

1 At.	Baryt	956,9 —	39,42
2 »	Schwefelsäure . .	1002,3 —	41,29
10 »	Wasserstoff	62,4 —	2,58
4 »	Kohlenstoff	305,6 —	12,59
1 »	Sauerstoff	100,0 —	4,12
		2427,2	100,00.

Wenn man in dem krystallisirten Salze 2 Atome Krystallwasser annimmt, so müsste es 8,47 verlieren, was mit den aus dem Versuche gefundenen Zahlen übereinstimmt; der althionsaure Baryt ist folglich vollkommen isomer mit dem ätherschwefelsauren.

Der *althionsaure Kalk* krystallisirt nicht. Seine bei gelindester Wärme abgedampfte Auflösung gesteht vollständig zu einer Masse, welche man jedoch nicht zum Krystallisiren bringen kann.

Das *althionsaure Kupfer* ist von dem ätherschwefelsauren durch Farbe und Krystallform vollkommen unterschieden. Das althionsaure ist von blassgrüner Farbe und krystallisirt in sehr dünnen rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel 60° beträgt; das aetherschwefelsaure ist von schön blauer Farbe, krystallisirt in deutlich rechteckigen Blättern, oder vielmehr in graden Prismen mit rechtwinkliger Durchschnittsfläche, indem die Krystalle öfter an Masse zunehmen.

Das *althionsaure Ammoniak* ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt in kleinen unbestimmten Blättchen, die an der Luft zerfliesslich sind.

0,798 im leeren Raume getrockneten Salzes gaben 0,454 Wasser und 0,495 Kohlensäure, mithin

Wasserstoff . . 6,52
Kohlenstoff . . 17,75

was auch der Formel $2SO_3, C_4 H_{10} O + N_2 H_6 + H_2 O$ entspricht.

Der Unterschied zwischen der Althionsäure und Aetherschwefelsäure ist demnach ziemlich festgestellt, und wir müssen sie nun noch mit der *Aethionsäure* von Magnus vergleichen. Die Eigenschaften, welche Magnus seinem aethionsauren Baryt jedoch beilegt, weichen gänzlich von denen ab, welche ich am althionsauren beobachtet habe. So krystallisirt das aethionsaure Salz niemals und ist in Alkohol vollkommen unlöslich, wesshalb Magnus letztere Eigenschaft benutzte, um es von dem isaethionsauren Baryt zu trennen. Der althionsaure Baryt löst sich dagegen in Alkohol sehr gerne auf, besonders in der Wärme, und vielleicht in höherem Grade als das isaethionsaure Salz.

Es ist mir wahrscheinlich, dass die Althionsäure nichts anders als die von Sertürner unter dem Namen *Deuto-anothionsäure* beschriebene Säure ist, obgleich es

nicht möglich ist, sie an den von ihm gegebenen Charakteren wieder zu erkennen.

Die Auflösung des althionsauren Baryt zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen, indem sich ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildet und die Flüssigkeit sehr sauer wird. Wenn man sie mit kohlensaurem Baryt sättigt, so entfernt man noch mehr schwefelsauren Baryt aus der Flüssigkeit und es bleibt noch eine kleine Menge eines sehr löslichen Barytsalzes, vielleicht isaethionsaurer Baryt zurück. Ist dieses Salz ein Zersetzungsproduct der Althionsäure oder ist es dieser nur beigemischt? Wahrscheinlich ist Letzteres der Fall.

Untersuchung des Holzgeistes,

vorgetragen in der öffentlichen Sitzung der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Heilkunde zu Heidelberg den 29. August 1837;

von *Leopold Gmelin.*

Wenige organische Materien sind hinsichtlich ihrer Natur so verschieden beurtheilt worden, wie der 1812 von **Philips Taylor** im Holzessig entdeckte Holzgeist. **Colin**[1]) sah ihn für Essiggeist an; **Döbereiner**[2]) für Weingeist. Spätere Untersuchungen von **Macaire** und

---

[1]) Annales de Chimie et Physique 12, 206.

[2]) Schweigger's Journal 32, 487.

Marcet d. J.[1]), von mir[2]) und von Liebig[3]) thaten seine eigenthümliche Natur dar, und letzterer fand ihn aus 4 M. G. Kohlenstoff, 5 Wasserstoff und 2 Sauerstoff[4]) zusammengesetzt. Hierauf erklärte ihn Reichenbach[5]) für ein Gemisch aus Essiggeist, den er Mesit nennt, und der nach ihm bei der trocknen Destillation vieler Körper entstehen soll, und aus Weingeist, der sich durch Weingährung des im Holze enthaltenen zuckerhaltigen Saftes erzeugt habe. Endlich wurde durch die wichtige Arbeit von Dumas und Peligot[6]) nachgewiesen, dass, wenigstens der von ihnen untersuchte *Holzgeist*, eine aus 2 M. G. Kohlenstoff, 4 Wasserstoff und 2 Sauerstoff bestehend, dem Weingeiste in vielen Verhältnissen höchst analoge Verbindung sey. Die grosse Verschiedenheit der von so ausgezeichneten Chemikern, wie Liebig einerseits und Dumas und Peligot andererseits erhaltenen analytischen Resultate fiel schon Berzelius[7]) auf, und er nahm im Holzessig die Gegenwart von zwei verschiedenen Flüssigkeiten an, nämlich von Reichenbach's Mesit und von Dumas's Holzgeist, und er wurde hierin durch die Thatsache bestärkt, dass er beim Auflösen von Chlorcalcium in gereinigtem käuflichem Holzgeiste zwei Schichten erhielt, deren obere sich wie die Auflösung von Chlorcalcium in Mesit verhielt.

---

1) Bibliotheque universelle, 24, 126.

2) L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie, Ausg. 3, B. 2, S. 344.

3) Poggendorffs Annalen, 24, 613.

4) In dieser Abhandlung ist das M. G. des Wasserstoffs = 1, des Sauerstoffs = 8, und des Kohlenstoffs = 6,1 angenommen.

5) Schweigger's Journal, 69, 241.

6) Annalen der Pharmacie, 15, 1.

7) Jahresbericht, 15ter Jahrgang, S. 379.

Der früher von mir untersuchte Holzgeist kam aus der Holzessigfabrik zu Wattwyl in der Schweiz; eine kleine Menge desselben hatte ich **Liebig** zum Behuf der von ihm unternommenen Versuche gesandt. Die Ueberzeugung, dass dieser vielbewährte Analytiker eine ganz andere Flüssigkeit untersucht haben müsse, als **Dumas** und **Peligot**, da ihre Resultate so sehr abweichen, bewog mich, den Rest meines Holzgeistes für die Auflösung dieser Widersprüche zu verwenden. Die Reinigung desselben wurde zuerst durch mehrmalige Destillation über Kalkmilch, dann durch noch öftere über Wasser bewerkstelligt, wodurch das brenzliche Oel beseitigt wurde. Dann wurde derselbe erst über eine kleine, dann über eine grössere Menge von Chlorcalcium, mit welchem der Geist einige Zeit zusammengestellt worden war, abgezogen. Bei dieser letzten Destillation über Chlorcalcium fand es sich, dass ein Theil des Geistes sich schon ziemlich leicht auf dem Wasserbade verflüchtigte, während die grössere Menge desselben erst bei stärkerer Hitze überging. Das Destillat wurde daher in fünf Antheilen aufgesammelt, von denen der erste und zweite auf dem Wasserbade, der dritte, vierte und fünfte über immer mehr verstärktem Kohlenfeuer erhalten wurden. Das fünfte Destillat, welches wegen der zuletzt zu heftig einwirkenden Hitze einen brenzlichen Geruch angenommen hatte, wurde bei Seite gestellt, desgleichen das zweite und dritte Destillat, sofern diese ein Gemisch des flüchtigern und fixern Geistes enthalten konnten, und daher bloss das erste und vierte Destillat einer genauern Prüfung unterworfen.

Untersuchung des 4ten Destillats.

Sein specifisches Gewicht betrug bei 12,5° C. 0,8095; sein Siedepunct wurde bei 27″ 6‴ Luftdruck 66,25° C. gefunden.

Die Hoffnung, diese Flüssigkeit durch theilweise Destillation, wodurch die unten zu beschreibende flüchtigere Materie entfernt würde, zu reinigen, bewog mich, $^1/_3$ der ganzen Flüssigkeit abzudestilliren, der hierbei erhaltene Rückstand heisse A, das Destillat B; diese beiden Flüssigkeiten zeigten folgende Verhältnisse:

Die Flüssigkeit A zeigte bei 17,5° C. ein spec. Gewicht von 0,8077; sie kochte bei 27″ 11‴ bei 67° C. Die Analyse dieser Flüssigkeit, so wie die übrigen, wurde nach Liebig's Methode angestellt, um sicher zu seyn, dass durch das Kupferoxyd kein Wasser hinzukomme, wurde dasselbe in einem Kupferrohr, mit einem Kupferstöpsel, der in der Mitte *eine* enge Röhre zum Durchlassen der Wasserdämpfe hatte, geglüht, dann nach dem Erkalten, welches durch Abkühlen des Kupferrohrs in Wasser beschleunigt werden konnte, mittelst eines kurzen Trichters unmittelbar in die Verbrennungsröhre geschüttet.

0,655 Grammen der Flüssigkeit A lieferten 0,989 Kohlensäure und 0,709 Wasser.

Dieses beträgt auf 100 Th.: 151,455 Kohlensäure und 108,576 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	41,803
Wasserstoff	12,064
Sauerstoff	46,133
	100,000

Die Flüssigkeit B zeigte bei 17,5° C. 0,8012 spec. Gewicht und bei 27″ 11‴ Luftdruck einen Siedepunct von 67° Grm. C.

0,686 Grammen derselben lieferten 1,011 Grm. Kohlensäure und 0,751 Wasser.

Dieses beträgt auf 100 Th.: 147,376 Kohlensäure und 109,475 Wasser, und die Zusammensetzung ist hiernach:

Kohlenstoff	40,639
Wasserstoff . . .	12,165
Sauerstoff	47,196
	100,000.

Zufolge dieser Versuche bestehen die Flüssigkeiten A und B grösstentheils aus dem von Dumas und Peligot untersuchten Holzgeist, der nach ihnen enthielt:

Kohlenstoff	37,7
Wasserstoff . . .	12,4
Sauerstoff	49,9
	100,0.

Der von mir gefundene etwas grössere Gehalt an Kohlenstoff und geringere an Wasserstoff, ist von der Beimischung des sogleich zu beschreibenden im ersten Destillate vorwaltenden Geistes abzuleiten, der auch dieser Flüssigkeit ein etwas grösseres specifisches Gewicht ertheilt hat, als es von Dumas und Peligot gefunden wurde. Auffallend bleibt es, dass der Versuch, durch theilweise Destillation des vierten Destillats, jenen andern Geist, dessen Siedpunct etwas niedriger liegt, zu entfernen, gerade das umgekehrte Resultat hatte; denn die destillirte Flüssigkeit B zeigte sich specifisch leichter und von geringerem Kohlenstoff- und grösserem Wasserstoffgehalte, als die zurückgebliebene Flüssigkeit A. Vielleicht ist diese Erscheinung aus einer Affinität des

Dumas'schen Holzgeistes zu dem andern zu erklären, wodurch dieser vom überwiegenden Rückstande zurückgehalten wurde.

Uebrigens sind diese Versuche hinreichend, um darzuthun, dass das vierte Destillat vorzugsweise aus dem Holzgeiste von **Dumas** und **Peligot** besteht, und da dieser von jenen Chemikern so ausführlich untersucht ist, so schien es nicht erforderlich, diesen Theil der Forschung weiter auszudehnen. Von einigen Reactionen des vierten Destillats soll noch unten die Rede seyn.

Untersuchung des ersten Destillats.

Wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,83605 spec. Gew. bei 12,5° C. Man konnte sie bei 27″ 6‴ Barometerstand in voller Ruhe bis zu 62,5° erhitzen, aber beim Bewegen des Thermometers sank ihre Temperatur unter fortwährendem Sieden auf den festen Punct 61,25° C.

Die Analyse dieser Flüssigkeit gab folgende Resultate:

Versuch 1. 0,473 Grammen lieferten 0,906 Grm. Kohlensäure und 0,450 Grm. Wasser, oder auf 100: 191,54 Kohlensäure und 95,137 Wasser.

Versuch 2. 0,945 Grm. gaben 1,823 Grm. Kohlensäure und 0,903 Grm. Wasser, oder auf 100: 192,91 Kohlensäure 95,555 Wasser.

Aus der letzten Analyse, die ich für die gelungenste zu halten Grund habe, ergiebt sich folgende Zusammensetzung, neben welche ich die Analyse von **Liebig** zur Vergleichung stelle:

	Gmelin.		Liebig.
Kohlenstoff . . .	53,25	—	54,75
Wasserstoff . . .	10,62	—	10,93
Sauerstoff	36,13	—	34,32
	100,00		100,00.

Wir haben also mit derselben Flüssigkeit gearbeitet. Liebig nimmt an, diese Flüssigkeit bestehe aus 4 M. G. Kohlenstoff, 5 Wasserstoff und 2 Sauerstoff; hiernach müsste sie enthalten:

	M. G.				
Kohlenstoff . . .	4	—	24,4	—	53,75
Wasserstoff . . .	5	—	5	—	11,01
Sauerstoff	2	—	16	—	35,24
	1	—	45,4	—	100,00.

So gut auch diese Berechnung mit der obigen Analyse übereinzukommen scheint, so veranlasste mich doch der Gedanke, dass auch Holzgeist von Dumas beigemischt seyn möchte, eine kleine Menge des ersten Destillats mit etwas Chlorcalcium zusammenzustellen. Nach einiger Zeit trat hier dieselbe Erscheinung ein, wie sie Berzelius beobachtet hatte; es hatten sich nämlich zwei Schichten gebildet, eine obere dünne, eine untere sehr wenig betragende, dickflüssige.

Daher wurde das erste Destillat mit einer grossen Menge Chlorcalcium zusammengeschüttelt, welches sich unter mässiger Wärmeentbindung zusammenballte und über Nacht fast alle Flüssigkeit in sich aufnahm. Durch Destillation im Wasserbade wurde ungefähr die Hälfte des angewandten Geistes daraus wieder entwickelt, was jedoch sehr langsam von Statten ging, ein Beweis, dass das Chlorcalcium in grossem Ueberschuss auch diese Flüssigkeit stark bindet und nicht mehr vollständig entweichen lässt.

Dieses Destillat wurde wieder analysirt.

Versuch 1. 0,706 Grm. gaben 1,398 Grm. Kohlensäure und 0,642 Grm. Wasser.

Versuch 2. 0,534 Grm. gaben 1,062 Grm. Kohlensäure und 0,468 Grm. Wasser.

Dieses beträgt auf 100 Theile:

Versuch 1.	198,02	Kohlensäure	90,93	Wasser
Versuch 2.	198,88	.	91,19	.
Mittel	198,45		91,06.	

Hiernach würde dieses Destillat enthalten:

Kohlenstoff	54,77
Wasserstoff	10,12
Sauerstoff	35,11
	100,00.

Es war also durch die nochmalige Behandlung mit Chlorcalcium, ohne Zweifel durch Entziehung von Dumas Holzgeist, der Gehalt an Kohlenstoff etwas vermehrt, der an Wasserstoff vermindert.

Um zu suchen, ob durch eine neue Behandlung mit Chlorcalcium die Zusammensetzung noch weiter verändert werden könne, wurde das zuletzt erhaltene Destillat nochmal mit so viel gepulvertem Chlorcalcium zusammengebracht, dass die Flüssigkeit ganz verschwand, wobei sich das Chlorcalcium unter mässiger Wärmeentwicklung zu einer weissen Materie aufblähte und am andern Tage im Wasserbade destillirte. Die Destillation erfolgte langsam, sie wurde unterbrochen, als ungefähr ¹/₄ der angewandten Flüssigkeit übergegangen war.

Dieses höchst gereinigte Destillat, welches wir die Flüssigkeit X nennen wollen, wurde wiederum der Analyse unterworfen. 0,652 Grammen gaben 1,308 Grm. Kohlensäure und 0,577 Grm. Wasser, also auf 100:

200,61 Kohlensäure und 88,49 Wasser. Hieraus berechnet sich folgendes Mischungsverhältniss:

Kohlenstoff . . .	55,372
Wasserstoff . . .	9,833
Sauerstoff	34,795
	100,000.

Also auch durch diese letzte Behandlung mit Chlorcalcium wurde der Kohlenstoffgehalt vermehrt, der Wasserstoffgehalt vermindert. Leider hinderte der kleine Vorrath, der von der Flüssigkeit X blieb, eine weitere Behandlung mit Chlorcalcium. Dieselbe wurde zu Ermittelung ihrer wichtigen Eigenschaften, so wie ihrer chemischen Verhältnisse verwendet.

Nachdem durch diese Versuche sattsam dargethan war, dass wenigstens im Holzessig von Wattwyl zwei ganz verschiedene geistige Flüssigkeiten vorkommen, so blieb noch zu untersuchen, ob dieses auch bei andern Arten von Holzessig der Fall ist. Ich verdanke der Güte Liebig's käuflichen Holzgeist aus Paris, der mir zum Behufe dieser Untersuchung besonders erwünscht war, weil auch Dumas und Peligot sich zu ihren Forschungen eines solchen Materials bedient hatten. Ungefähr 5 Unzen desselben wurden mit einem grossen Ueberschuss von Chlorcalcium zusammengeschüttelt. Es trat starke Erhitzung ein, welcher durch Umgebung mit kaltem Wasser entgegengewirkt wurde. Beim Erkalten gestand die Lösung vollständig. Sie wurde im Wasserbade erhitzt, so lange noch etwas überging. Das Destillat wurde mit frischem Chlorcalcium zusammengebracht, wobei wieder Wärmeentwickelung, nur schwächer, und beim Erkalten Erstarrung eintrat. Hierauf wurde im Wasserbade destillirt, bis ungefähr die Hälfte des ersten Destillats wieder gewonnen war. Das so erhaltene wurde

analysirt. 0,4765 Grm. gaben 0,864 Grm. Kohlensäure und 0,475 Grm. Wasser, also auf 100: 181,32 Kohlensäure und 99,69 Wasser. Dieses giebt:

Kohlenstoff . . .	50,05
Wasserstoff . . .	11,08
Sauerstoff	38,86
	100,00.

Endlich wurde dieses Destillat noch einmal über Chlorcalcium abgezogen und lieferte ungefähr 1 Drachme Flüssigkeit, welche mit P bezeichnet sey und bei deren Analyse sich Folgendes ergab:

Versuch 1. 0,592 Grammen gaben 1,340 Grm. Kohlensäure und 0,550 Grm. Wasser.

Versuch 2. 0,4475 Grm. gaben 0,934 Grm. Kohlensäure und 0,417 Grm. Wasser.

Diess beträgt auf 100 Theile:

Versuch 1.	209,46	Kohlensäure	und 92,91	Wasser
Versuch 2.	208,71	»	» 93,18	»
Mittel	209,085		93,045.	

Hiernach enthielt die Flüssigkeit P:

Kohlenstoff . . .	57,711
Wasserstoff . . .	10,338
Sauerstoff	31,991
	100,000.

Es blieb nun noch übrig, die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und chemischen Verhältnisse der 3 erhaltenen Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung verschieden gefunden wurde, nämlich der Flüssigkeit A, der Flüssigkeit X und der Flüssigkeit P vergleichend zu untersuchen, um zu erfahren, welche Verschiedenheiten sie hierin zeigen und wie weit sie hiernach als eigenthümlich zu betrachten sind. Zur Vervollständigung dieser Vergleichung wurden mit Essiggeist, welcher durch trockne

Destillation des essigsauren Kalkes erhalten und zuletzt durch mehrmaliges Abziehen über Chlorcalcium möglichst gereinigt worden war, dieselben Versuche angestellt. Es folgt hier die Zusammenstellung dieser Versuche:

Spec. Gew. A: 0,8077 bei 17,5° C.; X: 0,8426 bei 15°. — (Bei P konnte, wegen zu geringer Menge, das spec. Gewicht nicht bestimmt werden.) – Essiggeist: 0,7921 bei 18° nach Liebig.

Siedpunct. A: 67° C. bei 27″ 11‴. — X: 58,75° bei 27″ 11‴. — P kann nur beim Erhitzen in der Ruhe die Temperatur von 63° annehmen, während es beim Bewegen bei 58,75° siedet. — Essiggeist: 55,6° nach Liebig.

Geruch. A: schwach aetherisch. — X, P und Essiggeist: stark und angenehm aetherisch.

Geschmack. A: schwach erfrischend, mit unangenehmem Nachgeschmack. — X, P und Essiggeist: kräftig erfrischend, stechend gewürzhaft, mit stechendem Nachgeschmacke.

Flamme. A: blassblau, an der Spitze wenig roth, schwächer leuchtend als die Weingeistflamme. — X: unten bläulich, oben röthlich gelb, in der Leuchtkraft zwischen Weingeist und Aetherflamme. — P und Essiggeist unten wenig blau, übrigens rothgelb, so stark leuchtend wie die Aetherflamme.

Verhalten gegen ein gleiches Maass concentrirter Salpetersäure, über welche die Flüssigkeit in einem Glasröhrchen geschichtet wird.

A bleibt ruhig, auch nach dem Zusammenschütteln, bis auf wenig kleine Gasblasen; kömmt zwar, im Wasserbade erhitzt, in einiges Aufwallen, doch hört dieses bei der Entfernung vom Wasserbade sogleich auf. Wird das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Hälfte

verflüchtigt ist, so erscheint die rückständige Flüssigkeit blassgelb, trübt sich mit Wasser nur sehr schwach, ohne etwas Oeliges abzusetzen, und hält keine Kleesäure.

X braust in wenigen Augenblicken unter starker Wärmeentwicklung heftig unter stossweisem Herausspritzen auf, kocht längere Zeit fort, während Salpetergas mit bitterlich aetherischem Geruch aufsteigt, und lässt wenig durch Oeltropfen getrübte Flüssigkeit, die bei Wasserzusatz noch stärker getrübt wird und Oeltropfen niederfallen lässt. Die abfiltrirte wässrige Flüssigkeit ist gelb, bräunt sich mit Ammoniak und *hält* Kleesäure. Das Oel ist gelb, dickflüssig, schmeckt erst gewürzhaft süss, dann äusserst brennend scharf und lässt einen stundenlangen Eindruck auf der Zunge, wie von Verbrennung.

P und Essiggeist verhalten sich wie X, nur liefern sie noch mehr scharfes Oel.

Verhalten gegen ein gleiches Maass Vitriolöl, über welches die Flüssigkeit geschichtet wird.

A bräunt sich sogleich an der Berührungsfläche und bildet über Nacht ein dunkelbraunes syrupartiges Gemisch.

X und P verhalten sich ebenso, nur ist die braune Färbung etwas heller. Essiggeist färbt sich anfangs nur wenig gelb und bildet über Nacht ein hellbraunes und dünnes syrupartiges Gemisch.

Verhalten gegen Natrium. A braust unter bedeutender Erhitzung heftig auf, oxydirt sehr viel Natrium und wird zu einem erst gelben, dann braunen dicken Syrup. X braust schwächer und nur kürzere Zeit auf, oxydirt wenig Natrium und wird zu einer dickflüssigen, blassgelben Gallerte. — P braust mässig auf, erhitzt sich etwas und gesteht zu einer schmierigen dunkelbraunen Masse. — Essiggeist erhitzt sich und braust stark auf

und verwandelt sich in eine dicke, erst braunrothe, dann dunkelbraune Masse.

Verhalten gegen Kalihydrat. A löst dasselbe reichlich mit blassbrauner Farbe auf. In X schwillt das Hydrat zu einer weissen Masse auf unter hellbräunlichgelber Färbung der übrigen Flüssigkeit. P bildet eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit mit dunkelbraunen Flocken. Essiggeist verhält sich wie X.

Verhalten gegen Chlorcalcium. A löst dasselbe reichlich zu einer syrupartigen Flüssigkeit auf. — X und Essiggeist lösen gar kein Chlorcalcium, dringen aber in dasselbe und schwellen es zu einer weissen Masse auf. Mischt man X mit der Lösung von Chlorcalcium in A, so entsteht eine homogene Flüssigkeit, fügt man aber noch mehr Chlorcalcium hinzu, so bilden sich zwei Schichten, die sich auch nach dem Schütteln wieder trennen, von denen die obere ohne Zweifel aus X besteht, und zwar frei von Chlorcalcium, die untere vorzugsweise aus A und Chlorcalcium. — P löst das Chlorcalcium auf und bildet zwei nicht mischbare Schichten; die obere ungefähr $^2/_3$ des Ganzen betragende Schicht ist dünn, die untere syrupartig.

Alle vier Flüssigkeiten sind nach jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar, da Reichenbach's Mesit sich nur in gewissen Verhältnissen mit Wasser mischt, so scheint bei diesem, falls er keine von Essiggeist verschiedene Materie ist, noch etwas anderes, vielleicht flüchtiges Oel, im Spiele zu seyn.

Aus den vorstehenden Versuchen möchte Folgendes zu schliessen seyn:

1) Im Holzessig finden sich verschiedene geistige Flüssigkeiten.

2) Den grössten Theil macht der Holzgeist von Dumas und Peligot aus. Er kann dadurch ziemlich vollständig von den andern geistigen Flüssigkeiten geschieden werden, dass man das Gemisch mit überschüssigem Chlorcalcium destillirt, welches den Holzgeist von Dumas vorzugsweise zurückhält.

3) Der käufliche Pariser Holzgeist hält ausser der Flüssigkeit von Dumas und Peligot etwas Essiggeist; denn die durch wiederholte Destillation des Pariser Holzgeistes über Chlorcalcium erhaltene Flüssigkeit verhält sich in aller Beziehung wie ein Gemisch aus Essiggeist und von Dumas's Holzgeist; namentlich in der Zusammensetzung, im Siedepuncte und im Verhalten gegen andere Stoffe, besonders gegen Chlorcalcium, mit welchem sie zwei Schichten bildet, von denen ohne Zweifel die obere als reiner Essiggeist, die untere als eine Auflösung von Chlorcalcium in Dumas's Holzgeist zu betrachten ist. Die Gegenwart des Essiggeistes im Holzessig ist übrigens aus der Gegenwart essigsaurer Salze im Safte des Holzes leicht zu erklären.

4) Der Holzessig von Wattwyl hält, ausser dem Holzgeiste von Dumas und Peligot, wahrscheinlich auch ausser etwas Essiggeist, eine, von letzterem verschiedene eigenthümliche Flüssigkeit. Dieses geht aus Folgendem hervor: Während sich aus dem käuflichen Pariser Holzgeiste durch Destillation über Chlorcalcium das Destillat P (57,7 pCt. Kohlenstoffgehalt) darstellen liess, so liess sich durch öftere Destillation des Wattwyler Geistes über Chlorcalcium der Kohlenstoffgehalt des Destillats bloss bis auf 55,4 pCt. Gehalt steigern. Das spec. Gew. vom Dumas'schen Holzgeiste und vom Essiggeiste liegt etwas unter 0,800, das des Destillats X über 0,842, daher kann X nicht ein blosses Gemisch von Dumas's

Holzgeist und von Essiggeist seyn. X löst gleich dem Essiggeiste kein Chlorcalcium; wäre es gleich dem Destillat P ein Gemisch aus Dumas's Holzgeist und aus Essiggeist, so müsste es das Chlorcalcium gleichfalls auflösen und zwei Schichten bilden, und seine auflösende Kraft auf das Chlorcalcium müsste selbst auch grösser seyn als die von P, da vermöge seines geringeren Kohlenstoffgehaltes ein noch grösseres Verhältniss vom Dumas'schen Holzgeiste darin anzunehmen wäre. Das Verhalten gegen Natrium unterscheidet die Flüssigkeit X sowohl vom Holzgeiste von Dumas als vom Essiggeiste. Letzterem kömmt sie jedoch hinsichtlich des Geruchs, des Geschmacks und des Verhaltens gegen Salpetersäure, Kalihydrat und Chlorcalcium nahe, während sie sich in ihrem Verhalten gegen Vitriolöl vom Essiggeist unterscheidet und dem Holzgeiste von Dumas nähert.

Woher mag es rühren, dass der Holzessig von Wattwyl eine eigenthümliche Flüssigkeit enthält? Ich hatte denselben in früherer Zeit durch Destillation über sehr kleinen Mengen Chlorkalk vom brenzlichen Oele zu befreien gesucht. Sollte hierdurch entweder aus dem Essiggeist oder aus dem Dumas'schen Holzgeist diejenige Substanz erzeugt worden seyn, welche (wahrscheinlich neben etwas Essiggeist) die Flüssigkeit X bildet? Soviel ist jedoch gewiss, dass die Flüssigkeit X kein Chlor enthält; denn als ihr Dampf durch ein glühendes Gemenge von Kupferoxyd und Kalk getrieben und dieses hierauf in Salpetersäure gelöst wurde, erfolgte mit salpetersaurem Silber keine Trübung. Vielleicht hängt es auch von der Natur des Holzes ab, oder von dem Verfahren bei der trockenen Destillation, ob diese eigenthümliche Flüssigkeit entsteht. So lange übrigens keine sichere Methode ausfindig gemacht ist, dieselbe vom bei-

gemischten Essiggeiste zu befreien, lässt sich für ihre Zusammensetzung keine stöchiometrische Formel feststellen, und es bleibt daher vor der Hand unentschieden, ob die von Liebig gefundene Formel die richtige ist, oder die Formel C_2 H_2 O (wonach diese Flüssigkeit mit Aldehyd und Essignaphtha polymer seyn würde) oder eine andere. Dagegen scheint mir die Eigenthümlichkeit dieser Materie hinreichend erwiesen, und ich schlage daher zu ihrer Bezeichnung den Namen *Lignon* vor. Die Endsylbe deutet die Verwandtschaft mit dem Essiggeist oder Aceton an, und die Anfangssylbe den Ursprung aus dem Holze, so wie zugleich die zwei ersten Buchstaben daran erinnern, dass dieser der von Liebig untersuchte Holzgeist ist.

Ueber den Valeriansäureaether;
vom Apotheker *Grote* und Dr. *Otto* in Braunschweig.

Wenn man Valeriansäure oder ein valeriansaures Salz mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche eine reichliche Menge Valerianaether enthält, der sich theils von selbst, theils durch Zusatz von Wasser davon scheidet. Er besitzt einen durchdringenden Obst- und Baldriangeruch, ist farblos, von 0,894 spec. Gewicht bei 13°, sein Siedepunct ist 133,5° C., im Wasser löst er sich kaum, in Weingeist, Aether und Oelen sehr leicht.

Durch die Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

0,652	lieferten	0,635	Wasser und	1,527	Kohlensäure
0,411	»	0,402	» »	0,969	»

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	64,723	—	64,963
Wasserstoff . .	10,736	—	10,851
Sauerstoff	24,541	—	24,186

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung.

14	At.	Kohlenstoff . . .	1070,090	—	65,056
28	—	Wasserstoff . . .	174,713	—	10,623
4	—	Sauerstoff	400,000	—	24,321
			1644,803		100,00.

Hiernach besteht also dieser Aether aus

1	At.	Valeriansäure	10 C + 18 H + 3 O
1	—	Aether	4 C + 10 H + O
1	At.	Val. Aether .	14 C + 28 H + 4 O.

In seinem sonstigen Verhalten stimmt dieser Aether mit den bekannten zusammengesetzten Aetherarten überein.

Thein identisch mit Caffein;

von *Carl Jobst* aus Stuttgard.

Das Thein wurde zuerst von Oudry (Mag. Pharm. 19, 49) und dann von Günther (Buchner's Repertor. Bd. 61. Heft 1. S. 103) beschrieben, seine Zusammensetzung indess noch nicht angegeben.

Dieselbe ist, wie aus den damit angestellten Analysen hervorgeht, genau dieselbe, wie die des Caffeins,

und es wäre desshalb interessant zu ermitteln, ob der Thee und Caffee diesem Körper seine aufregende Wirkung verdanken.

Das sogenannte Thein lässt sich dadurch am einfachsten darstellen, dass man Thee oder Theestaub mit Wasser mehrmals auskocht, die erhaltenen Flüssigkeiten, welche von dunkel bräunlichgrüner Farbe sind, colirt und durch Abdampfen auf ein kleineres Volumen bringt, hernach so lange mit $^1/_3$ essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man trennt die Flüssigkeit, welche eine weingelbe Farbe hat, durch *Filtration* von dem Niederschlage, fällt das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff aus und erhält nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei eine Flüssigkeit, die durch die entfärbende Wirkung des letzteren fast ganz farblos und wasserhell geworden ist. Sie wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade concentrirt, wobei sie sich indess wieder färbt; nach kurzer Zeit schiesst das sogenannte Thein in kleinen, zarten, nadelförmigen Krystallen an, die sich durch Umkrystallisiren aus Wasser, Weingeist oder Aether sehr leicht reinigen lassen.

Die Mutterlauge mit Thierkohle behandelt oder noch einmal mit $^1/_3$ essigsaurem Bleioxyd gefällt, liefert ebenfalls noch eine Portion Krystalle.

Das sogenannte Thein krystallisirt, wenn es ganz rein ist, in feinen, langen weissen Nadeln vom schönsten Seidenglanz, die oft byssusförmig vereinigt sind, es ist geruch- und geschmacklos; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, in heissem Wasser und Weingeist weit leichter löslich als in kaltem, ebenso in Aether. Säuren lösen es schnell auf und erst nach längerem Erwärmen findet bei concentrirter Schwefel- und Salpetersäure eine Zersetzung Statt. Von Alkalien wird es aus seinen Auflösun-

gen nicht gefällt. Mit concentrirter Kalilauge gekocht zersetzt es sich, indem Ammoniak entweicht. Es lässt sich leicht sublimiren, enthält Krystallwasser, was es bei 100° verliert, wobei es matt weiss und leicht pulverisirbar wird. Mit Kupferoxyd verbrannt, liefert es CO_2 und N Gas in folgenden Verhältnissen:

$CO_2 + N$	N
114,5	22
180, ...	37
220, ...	45
301, ...	60,5
815,5	164,5

oder $CO_2 : N = 651 : 164,5$ oder im Raumverhältniss wie 4 : 1, das ist im Atomverhältniss wie 4C : 2N.

Ferner gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,496 Grm. 0,900 Grm. CO_2 u. 0,2505 Grm. H_2O
II. 0,5005 » 0,903 » CO_2 u. 0,254 » H_2O
III. 0,372 » 0,676 » CO_2 u. 0,177 » H_2O.

Dieses giebt mit Zugrundelegung obiger Verhältnissbestimmung in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
C	50,172 —	C	49,885 —	C	50,247
N	29,050 —	N	28,884 —	N	29,094
H	5,163 —	H	5,193 —	H	5,286
O	15,665 —	O	16,038 —	O	15,373
	100,000		100,000		100,000.

Das Mittel dieser 3 Analysen giebt:

C . . .	50,101
N . . .	29,009
H . . .	5,214
O . . .	15,676
	100,000.

Vergleicht man das Verhältniss von C und N im Caffein mit dem Verhältniss von C und N im sogenannten Thein, so wird man es ebenso übereinstimmend finden, wie die procentische Zusammensetzung des letzteren mit der procentischen Zusammensetzung des Caffeins, dessen Bestandtheile nach der Rechnung folgende sind:

C	...	49,798
N	...	28,832
H	...	5,082
O	...	16,288
		100,000.

Zweite Abtheilung.

Pharmacologie.

Mittheilungen über den Cortex Chinae albus und den Cortex Kuruf;

vom Apotheker *Julius Martiny* in Schlitz.

Die sogenannte weisse China (China alba, Quinquina blanc ou de St. Fé) und die Kurufrinde (Cortex Coroa, s. Cornova, s. Corne, s. Kuruf) sind zwei bisher noch wenig genau erkannte Rinden. Ueber die genetischen Verhältnisse der ersten glaubte man bisher noch Zweifel an von Humboldt's Angabe hegen zu müssen, und über die der zweiten weiss man in der That noch gar nichts. Es scheint uns, als ob von Humboldt ganz falsch verstanden worden sey; und als ob Viele, die über China alba Mittheilungen gaben, das kostbare Werk dieses grossen Mannes citirten, ohne es wirklich verglichen zu haben. Wir sind aber der Meinung, dass von Humboldt die Abstammung der China alba von Cinchona ovalifolia *Mut.* zur Evidenz bewiesen hat, obschon man vielleicht einwenden wird, dass diese Rinde sehr wenig Aehnlichkeit mit den andern Chinasorten besitzt. Einiges des für unsere Mittheilung Wichtigeren aus: Voyage de M. M. Alex. de Humboldt et Aimé Bonpland: Plantes équinoctiales, 3. et 4. livrais. p. 65 — 67, planche XIX. Paris 1806, wollen wir zur besseren Verständigung in Uebersetzung mittheilen:

„Die Cinchona ovalifolia", sagt von Humboldt, „kommt in den Anden Peru's bei Cuença vor, wo sie

gewöhnlich Cascarilla peluda genannt wird, was China mit haarigen Blättern bezeichnet. Diese Chinaart bildet Wälder in der Provinz Cuença, wo ich sie 1802 beobachtet habe. Die Rinde wird nicht sehr geschätzt. Man zieht die der gelben China (Cinchona cordifolia *Mut.*) vor, welche in derselben Provinz sehr häufig ist. Doch hat man mir versichert, dass vor ungefähr 20 Jahren eine grosse Menge Rinden der Cascarilla peluda abgeschnitten worden sind. Ich besitze einige, welche ich selbst abgeschnitten habe und deren Charactere folgende sind:

„Frische Rinden, genommen von 4- bis 5jährigen Aesten, haben äusserlich eine aschgraue Farbe und sind fast glatt, innerlich haben sie einen gelben Schleim, sind glänzend und mit einem gelblichen, gleichsam viscösen Schleim überzogen. Sie sind 2 bis 3 Linien dick und besitzen einen rauhen und adstringirenden Geschmack. Dieselben Rinden, gut getrocknet, haben nach Innen gerollte Ränder, sind äusserlich dunkelgrau, überall ungleich rissig; innerlich haben sie eine dem rothen Eisenoxyde ähnliche, aber etwas weniger lebhafte Farbe, und stellen leichte Ungleichheiten dar, welche merklich fühlbar sind, wenn man den Finger darüber führt. Sie sind 1 bis 2 Linien dick, ihr Bruch ist von bleicherer Farbe und zeigt eine Menge sehr kleine, unregelmässige und vereinigte Fibern. Behält man diese Rinde einige Zeit im Munde, so verursacht sie einen adstringirenden und aromatischen Geschmack und theilt ihre Farbe dem Speichel mit.

„Ich glaube, dass diese neue Rinde als Heilmittel mit Erfolg angewendet werden kann, und ich bedauere sehr, dass ich mir nicht eine hinreichende Menge mitgenommen habe, um mich davon zu überzeugen.“

Unseres Wissens ist, ausser in der Kohlrauschischen Sammlung, bisher in keiner einzigen deutschen ein Muster dieser China alba zu finden gewesen. Kohlrausch hatte dieselbe von Humboldt unter dem Namen Quina blanc de St. Fé erhalten, und Hayne, wie auch Göbel, benutzten dieselbe zu ihren Beschreibungen. Bei letzterem hatten wir Gelegenheit sie zu sehen. Gewöhnlich wird angegeben, dass die China alba häufig in Frankreich vorkomme. Guibourt (Histoire abrégée des drogues simples; 3 edit. 1836, Tom. II. p. 98) beschreibt aber unter Quinquina blanç de Mutis die weisse China auf eine Art und Weise, woraus sich nehmen lässt, dass das Gegentheil Statt finden muss. Guillemin (Dictionaire des drogues par Chevallier, Richard et Guillemin, Tom. IV. 1829. p. 343) leitet von Cinchona ovalifolia eine Rinde ab, welche er Quinquina blanc de Loxa nennt, und die häufig unter der grauen Loxachinasorte vorkommen soll, welche Laubert als Delgada beschrieben hat. Diese ist jedoch eine von der unserigen ganz verschiedene Rinde. Sucht man noch weiter in Schriften, so findet man eine immer grössere Verwirrung, die zuletzt so gross wird, dass man gar nicht mehr weiss, wass eigentlich für eine Rinde gemeint ist. Deswegen halten wir die Erklärung für nöthig, dass wir unter China alba keine andere Rinde verstehen, als die von Humboldt an Kohlrausch gekommene, welche auch Hayne und Göbel beschrieben haben.

Wir erhielten ebendieselbe China alba in einer Menge von einigen Pfunden durch einen Freund, nach dessen ganz zuverlässigen Angaben sie bei Santa Fé gesammelt worden ist. Gleich darauf theilten wir einige Stücke dem Herrn Hofrath und Professor Zenker in Jena und dem Herrn Dr. Martius in Erlangen mit, und baten diesel-

ben um ihr Urtheil über diese Rinde. Ersterer beehrte uns in seiner uns so sehr vielfach bewiesenen Güte und Unterstützung, für welche wir uns ihm stets zum innigsten Danke verpflichtet fühlen, mit einer Antwort, in welcher er diese Rinde ebenfalls für die ächte China alba erklärte.[1])

Auffallend bleibt es immer, dass China alba und Kurufrinde, zwei sich zwar ähnelnde, jedoch ganz characteristisch verschiedene Rinden für identisch und *einer und derselben* Mutterpflanze angehörig betrachtet werden konnten. Wir wollen daher in Folgendem die Eigenschaften beider insoweit ausführlich schildern, als wir denken, dass es für den Raum dieser Blätter zulässig ist. Eine weitere Ausführung wird man in dem jetzt unter der Presse befindlichen Werke des Ref. und des Dr. med. Eduard Martiny (Encyclopädie der medicinisch-pharmaceutischen Rohwaarenkunde, mit besonderer Berücksichtigung der historischen, genetischen und physiographischen Verhältnissen derselben) finden.

Die China alba hat, wie auch Göbel richtig bemerkt, keine Aehnlichkeit mit einer von Cinchonen abstammenden Rinde. Diess kann jedoch kein Beweis seyn gegen die von Humboldt angegebene Abstammung, da, wie bekannt, viele Pflanzenarten eines und desselben Genus einzelne Organe besitzen, die so wesentlich von einander verschieden sind, dass sie nicht die entfernteste Aehnlichkeit haben. Auch die sogenannten falschen China-

---

[1]) Sollte Jemand wünschen, in Besitz dieser China alba zu kommen, so würden wir gern, soweit der Vorrath, unbeschadet unserem Cabinete, reicht, gegen Tausch anderer interessanter Gegenstände des Rohwaarenschatzes, auf portofreie Forderung, Exemplare abgeben.

arten sind von ganz anderer Beschaffenheit. Nur ein der Oberhaut beraubtes Stück der China nova, welches vor uns liegt, hat auf den ersten Blick einige Aehnlichkeit. Die meisten Stücke unserer weissen China sind nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll breit, nur wenige überschreiten die Breite eines Zolles. Ihre Länge beträgt $1\,^1/_2$ bis $2\,^1/_2$ Zoll; einige haben die von 4 bis 6 Zoll; ihre Dicke ist $1^1/_2$ bis 5 Linien. Gerollte Stücke finden wir nicht, wohl aber rückwärts umgebogene. Es scheint, als ob die Rinden sorgfältig abgeschabt worden sind, so dass die Borke, vom Flechtenüberzug befreit, grösstentheils wund vorliegt. Somit hat die weisse China eine Epidermis, aber sie fällt nur bei recht genauer Untersuchung in die Augen; denn die Rinde hat in der That beim oberflächlichen Anblick ein Ansehen, als ob ihr selbst die Corticalsubstanz genommen sey. Daher giebt auch Hayne an, dass diese fehle. Weicht man aber die Rinde in Wasser ein, so findet man, dass die chagrinartige Epidermis nur an den kleinen narbenartigen Erhabenheiten verschabt, sonst aber oft ganz unverletzt ist. Die meisten Stücke sind freilich ganz glatt geschabt, einzelne aber zeigen ganz die angegebenen Eigenschaften. Es finden sich selbst einige, welche in Form und Epidermisbildung viele Aehnlichkeit mit Angustura haben, und diese besonders beweisen auf das bestimmteste das Vorhandenseyn der Epidermis. Der ganze Rindenkörper hat das Ansehen, als ob mehrere, 6, 10 bis 16 Schichten blattähnlich auf einander geklebt wären. Weniger deutlich sind diese Schichten nach aussen, in der Borke; je mehr man sie aber nach der Innenfläche hin, in der eigentlichen Corticalsubstanz untersucht, desto deutlicher treten die Blätter hervor, von denen es beim flüchtigen Anblicke scheint, als ob zwischen ihnen eine gleich dicke, sulzige Masse

läge, was aber nur von dem unregelmässigen Ausspringen der Blätter beim Bruche herrührt. Diese Blätter haben eine Stärke von $^1/_7$ bis $^1/_5$ Linie, sind braungelb und von Aussen nach Innen immer heller. Zwischen diesen Schichten bemerkt man feine, dunklere Streifen, welche oft von einer pulverähnlichen Substanz herzurühren scheinen. Beim frischen Schnitte erscheint die Farbe mehr hellbraun, gelb, holzfarben. Nur mit einem sehr scharfen Messer, und selbst dann noch schwierig, lässt sich die Rinde der Länge nach an den Seiten herab glatt schneiden; ein glatter Querschnitt ist aber unmöglich; denn immer springen der grossen Sprödigkeit halber kleine Splitter aus. Von Wasser durchweichte Rinden lassen sich aber ziemlich gut nach allen Richtungen hin schneiden. Querbruch und Längsbruch sind wegen der spröden Schichten natürlich uneben und sehr mannigfaltig gestaltet, immer aber erkennt man die Schichten, welche nur bei oberflächlichem Anblicke körnig erscheinen können. Hin und wieder sind noch Flechtenüberzüge zu sehen, aber nur in Rudimenten. Der Thallus dieser unerkennbaren Flechten ist etwas schwammig, gelblich weiss oder grünlich braun, auf seiner Unterfläche schmutzig braunroth oder zuweilen auch schön dunkelroth. Die schon als chagrinartig geschilderte Oberfläche der Rinde ist ziemlich eben, aber in Folge von seitlich verlaufenden, ganz eng an einander gelagerten, streifartigen oder zuweilen auch körnerartigen kleinen Erhöhungen rauh, lichte rostfarben, stellenweis ockergelb oder schmutzig grün, dunkel- oder hellkastanienbraun. Diese Farbe zieht sich durch die ganze Borke hindurch, welche ungefähr den 3ten bis 5ten Theil der Rinde ausmacht. Die schon angegebenen Schichten sind an der Borke wohl zu bemerken, bestehen aber nicht aus den compacten, holzartigen Blättern, sondern mehr aus einer körnigen, lockeren

Masse, welche sich auch nie glatt schneiden lässt. — Die Innenfläche der Rinde ist die ganz zarte, feine Bastschicht: Sie ist mit kleinen Längsschwielen, die oft in Streifen übergehen, besetzt, sonst aber glatt, oft schön glänzend, wie lackirt, und mehrentheils schön kastanienbraun, bei einigen hellbraun oder schmutzig ockerfarben. Von Rinden, die in Wasser geweicht sind, lässt sich diese Bastschicht ganz leicht abspülen. Sie hat dann die Stärke von gewöhnlichem Schreibpapier und ist schmutzig zimmetbraun und glanzlos; denn der Glanz rührt von einem, sicher gummosen Pflanzensafte her, der sich in Wasser auflöst und als klebriger Schleim weggewischt werden kann. — Im Ganzen hat die Rinde etwas knochenähnliches, und klingt auch wie Knochensplitter. Gepülvert hat sie eine helle Zimmetfarbe. Geruch besitzt sie nicht, doch beim Pülvern tritt ein merklicher Chinageruch hervor. Ihr Ceschmack ist stark, aber angenehm bitter, chinaähnlich.

Zu verwechseln ist diese Rinde mit keiner andern uns bekannten. Die meiste Aehnlichkeit hinsichts der Structur und des Bruches existirt mit der Rinde der Buche (Fagus silvatica). Aber auch nur hierin kann man Aehnlichkeit annehmen. Es kommen oft Stücke der China nova vor, denen die Epidermis fehlt, und diese besitzen auf ihrer Oberfläche einige Aehnlichkeit mit China alba; Innen- und Seitenflächen sind aber ganz verschieden.

Cortex Kuruf. — Diese Rinde soll, wie Droguisten versichern, von Ostindien, nach Andern aber aus Brasilien kommen. Bis jetzt weiss man noch gar nichts über ihre Abstammung, nicht einmal Muthmassungen existiren. Der Dicke und Grösse nach zu schliessen, in welchen diese Rinde vorkommt, muss sie von einem ziemlich grossen und starken Baume herrühren. Ein Stück, welches wir besitzen, misst 5 Zoll Länge, 8 Zoll Breite

und an mehreren Stellen $1\frac{1}{3}$ Zoll Dicke. Gewöhnlich sind die Stücke aber kleiner und schwächer. Unter der Dicke eines halben Zolles haben wir sie aber noch nicht gesehen.

Die ganze Rinde besteht blos aus der eigentlichen Corticalsubstanz und der Bastschicht. An vielen Stellen scheint die Epidermis weggeschnitten zu seyn, an anderen sollte man glauben, dass von Natur aus gar keine zugegen gewesen sey, so unverletzt sieht sie aus; wieder an anderen findet man kleine Stellen einer schmutzigbraunen, mit schwefelgelben Flechtenthallus bedeckten Epidermis. Die Oberfläche ist uneben, rauh und fein körnig und besitzt eine schmutzige Chamoisfarbe, welche bald mehr lichte, bald mehr ins Braune übergehend ist. Man erkennt eigentlich gar keine Aehnlichkeit mit gewöhnlicher Corticalsubstanz, sondern man findet eine aus harzglänzenden, chamoisfarbenen Körnern und kleinen Blättchen bestehende und gleichsam mit einer markigen, weit helleren Substanz verbundene schichtlose Masse. An einem wahrscheinlich beim Trocknen entstandenen Längsrisse in einer der Rinden hat diese ganz das Ansehen eines zerbrochenen Fliegenschwammes. An mehreren Stellen der Rinde treten $1\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser haltende Aestchen hervor. — Die Innenfläche besteht, wie schon gesagt, blos aus der Bastschicht, welche uns viele Aehnlichkeit (sit venia verbo) mit sämischgahrem Leder hat, übrigens aber an Farbe der ganzen Rinde gleicht. Deutlich bemerkt man an der gewöhnlich glatten und mattglänzenden Innenfläche wenig erhabene Längsschwielen. An mehreren Rinden aber findet man keilförmige Erhöhungen von $\frac{1}{2}$ Zoll und darüber, welche sich in den Splint einsenken müssen, und die aus zwei Blättern Bast bestehen, in welche sich ungefähr bis zur Hälfte der Höhe Corticalsubstanz erhebt.

Geruch hat die Kurufrinde nicht. Göbel sagt, dass ein schwach dumpfiger wahrzunehmen sey, aber dieser rührt von nichts Anderem her, als von Moder, den man immer findet, und wahrscheinlich beim Trocknen der, wie es scheint, sehr saftreichen Rinde entsteht. Der Geschmack ist ungemein bitter, aber nicht unangenehm und sehr rein.

Trommsdorff fand in dieser Rinde einen aromatischen, reinen Bitterstoff, ein flüchtiges, eigenthümliches, kratzendes, bitteres Harz, ein pflanzensaures Salz mit Kalkbase, Amylon, Gummi oder Schleim und Holzfaser.

Unserer Ansicht nach verdient wohl die Kurufrinde einer Beachtung, da wir fest überzeugt sind, dass sie zu den wirksamsten bittern Mitteln unseres ganzen Arzneimitteldepots gehört, und uns mehrere Fälle bekannt sind, in denen sie besser als Quassia vertragen wurde, und dieser an Wirkung in nichts nachstand.

Zu nachfolgenden vergleichenden Versuchen der weissen China und der Kuruf wurde eine Drachme Rinde mit drei Unzen destillirtem Wasser 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 15° R. digerirt und dann durch Filtration die Flüssigkeit abgeschieden. Der filtrirte Auszug der weissen China war ganz klar, von hellgelbbrauner Farbe und etwas bitterem Geschmacke. Er schäumte beim Schütteln sehr stark, eine Erscheinung, welche besonders vor dem Filtriren sehr auffallend war, beim Auszug der Kurufrinde aber durchaus nicht bemerkt wurde. Dieser letztere war filtrirt ganz klar, von heller Weinfarbe und rein bitterem Geschmacke. Zu jedem der am Fusse dieses angegebenen Versuche wurden 20 Tropfen des Auszuges und 2 Tropfen des Reagens verwendet. Auf Lacmuspapier äusserten beide Auszüge keine Wirkung. Auch Brechweinstein, Alkohol, doppeltchromsaures Kali u. a. m. verursachten keine Veränderung.

Reagentien.	Cortex Chinae albus.		Kortex Kuruf.	
	Augenblickliche Wirkung.	*Wirkung nach 24 Stunden.*	*Augenblickliche Wirkung.*	*Wirkung nach 24 Stunden.*
Sublim. anderthalb Chloreisen.	Gelbbraune Färbung.	Etwas dunklere Färbung, kein Niederschlag.	Leichte Trübung.	Flüssigkeit dunkel weinfarbig. Ein geringer helllehmfarbiger Niederschlag.
Schwefelsaures Eisenoxydul.	Leichte Trübung. Nach 1 Stunde feiner, flockiger, dunkler Niederschlag.	Flüssigkeit grün und ziemlich klar. Schmutzig dunkler Niederschlag.	Anfangs unverändert. Nach 1 Stunde leichte Trübung.	Wie bei anderthalbchloreisen, die Flüssigkeit aber etwas heller.
Schwefelsaures Kupferoxyd	Leichte Trübung. Nach 1 Stunde geringer, flockiger Niederschl.	Flüssigkeit klar und weinglb. Niederschlag schmutziggelb.	Flüssigk. unbedeutend heller, schwach opalisirend.	Mehr opalisirend.
Ammoniakflüssigkeit.	Braungelbe Färbung.	Ebenso.	Dunkelweingelbe Färbung.	Ebenso.
Kohlensaures Kali.	Wie Ammoniakflüssigkeit.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.
Jodkalium.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.	Ein geringer pulveriger Niederschlag.
Neutrales oxalsaures Kali.	Flüssigkeit weingelb u. etwas trübe. Nach 1 St. ganz trübe u. schmutziggelber Niederschl.	Flüssigkeit klar, weingelb. Fest angelegter Niederschlag.	Flüssigkeit heller und schwach getrübt.	Wie bei Jodkalium.

Basisch essigsaures Blei.	Starke Trübung.	Gänzl. Trübung. Starker, schmutzigchamoisfarbener Niederschl.	Starke Trübung.	Gelblichweisser Niederschlag.
Neutrales essigsaures Blei.	Schwache Trübung.	Flüssigkeit wasserhell. Hell lehmfarbiger Niederschlag.	Schwache Trübung.	Flüssigkeit farblos. Geringer flockiger, gelblichweisser Niedrschl.
Doppelt Chlorquecksilber.	Keine Wirkung.	Flüssigkeit heller.	Keine Wirkung.	Schwache Trübung.
Salpetersaures Quecksilberoxyd.	Starke Trübung. Nach 1 St. trübe, schwach weingelbe Flüssigkeit mit hell chocoladenfarbenem Niederschl.	Flüssigkeit hell und farblos. Niederschl. gelb, braun, obenan heller als unten.	Ziemlich starke Trübung. Nach 1 Stunde noch Trübung, aber häufiger, flockiger, fast weisser Niederschlag.	Wasserhelle Flüssigk. Niederschlag wie erst.
Salpetersaures Quecksilberoxydul.	Wie bei Vorigem.	Ebenso.	Wie bei Vorigem, aber schmutzig gelblich weisser Niederschl.	Ebenso.
Salpetersaures Silber.	Leichte Trübung. Nach 1 Stunde mit ziemlich starkem, dunkelrothbraunem Niederschlag.	Flüssigk. klar, röthlich weingelb. Niederschlag wie erst.	Keine Wirkung.	Leichte Trübung. Am Boden des Glases ein kleiner rothbrauner Streif.
Chlorzinn.	Starke Trübung. Nach 1 Stunde schmutzig gelber, ziemlich häufiger Niederschlag.	Farblose Flüssigkeit. Bräunlich gelber Niederschlag.	Ziemlich starke Trübung. Nach 1 Stunde gelblichweisser Niederschlag.	Farblose aber trübe Flüssigkeit.

Reagentien.	Cortex Chinae albus.		Cortex Kuruf.	
	Augenblickliche Wirkung.	*Wirkung nach 24 Stunden.*	*Augenblickliche Wirkung.*	*Wirkung nach 24 Stunden.*
Chlorbaryum	Keine Veränderung.	Absatz einiger leichten grossen Flokken.	Keine Veränderung. Nach 1 Stunde leichte Trübung.	Sehr geringer pulveriger Niederschlag.
Schwefelsäure.	Keine Veränderung.	Wie bei Vorigem, nur kleinere Flokken.	Flüssigk. opalisirend. Nach 1 Stunde trüber.	Wie bei Vorigem, doch in grösserer Menge.
Hausenblase.	Starke Trübung und Entfärbung. Nach 1 Stunde hellbrauner, käsiger Niederschlag.	Flüssigkeit klar, hellweingelb. Niederschlag wie früher.	Anfangs keine Veränderung. Nach 1 Stunde sehr wenig opalisirend.	Geringer, flockiger, leichter Niederschlag.
Galläpfeltinctur.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Leichte Trübung.
Schwefelsaures Zinkoxyd.	Keine Veränderung.	Absatz einiger leichten Flocken.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.

Nachtrag des Hrn. Dr. *Th. Martius.*

Hr. Apotheker Martiny hatte die Güte, mir von dieser sogenannten weissen China schon vor mehreren Monaten zu senden. Dass ich sein dabei befindliches freundliches Schreiben noch nicht beantwortete, wird er mir, wie ich hoffe, nachsichtig entschuldigen. Allein noch jetzt liegt es ausser dem Bereich der Möglichkeit, seine Wünsche in Betreff der Alcornoc-Rinde zu erfüllen, welche eine vorzügliche Veranlassung seines Briefes zu seyn schienen.

Was nun diese weisse China anbelangt, so ist mir dieselbe nicht unbekannt. Es ist eine jener Rinden, welche zur Qual und Pein der Pharmakognosten ohne Vaterland und Eltern bald hier bald dort in grösserer oder geringerer Menge auftaucht, bald diesen, bald jenen Namen führt, und von mir als falsche Alcornoco S. 95, Nr. 3 meiner Waarenkunde beschrieben ist. Leider befindet sich dort ein falsches Citat aus Göbel's Waarenkunde, welches sich auf Cortex August. spur. bezieht und von mir irrthümlicher Weise bei der fraglichen Rinde aufgeführt wurde. Ich hoffe von Hrn. Collegen Martiny Belehrung über Abstammung, Vaterland u. s. w. dieser Rinde. Begierig bin ich zu erfahren, ob derselbe bei seiner Untersuchung ein Alkaloid fand. Ich bezweifle diess, da ich die Rinde keiner Cinchona zuschreibe; und Rinden, welche in der Textur mit dieser weissen China Aehnlichkeit haben, alkaloidlos gefunden wurden. In der von mir unter dem 25. Mai 1830 nach Berlin verkauften Droguen-Sammlung ist die in Rede stehende Rinde in dem Glase Nr. 718 befindlich. Diesem nach dürfte diese weisse China doch wenigstens schon 7 Jahre in

Deutschland bekannt seyn. Ob sie mit der weissen China in der Kohlrausch'schen Sammlung übereinstimmt, weiss ich nicht, doch würde diess ein Vergleich leicht herausstellen.

Ueber die Manna vom Berge Sinai; von Herrn *Fontenelle.*[1])

Herr Wellsted trug der Linneischen Societät zu London am 21. Februar 1837 einige Beobachtungen über die Manna vom Berge Sinai vor. Nach diesem geschätzten Botaniker sammeln die Beduinen die gedachte Manna in dem Thale Hebron. Die Einsammlung geschieht ganz früh Morgens; sie seihen sie durch und bewahren sie in Schläuchen von Haut, oder in Kürbisflaschen. Die Quantität, welche man in der günstigsten Jahreszeit erhielt, übersteigt nicht 700 Pfund. Das meiste davon verzehren die Beduinen selbst, und das übrige bringen sie nach Cairo; nur eine kleine Quantität erhalten die Mönche auf dem Berge Sinai, oder wird an russische Wallfahrer verkauft, die sie mit Ehrerbietung als einen unläugbaren Beweis der Begebenheiten, welche die heilige Schrift erzählt, betrachten. Man kann diese Manna nur nach erfolgtem reichlichen Regen einsammeln; auch

---

[1]) Man vergleiche Brandes Archiv, zweite Reihe, Bd. 9. p. 106.

mangelt sie bisweilen selbst in Perioden von sieben Jahren lang gänzlich. Frisch hat sie die Consistenz und den Geschmack des Honigs, und eine dunkle Ambrafarbe.

Es wäre zu wünschen, dass Herr Wellster einige Notizen über den Baum, der diese Manna hervorbringt, mitgetheilt und einige Untersuchungen angestellt hätte, ob es wirklich diejenige ist, von welcher Moses redet. Wir sind nicht dieser Meinung, sondern glauben vielmehr, dass die Manna der Hebräer jene Sorte ist, die man Manna Alhagi nennt und einen weissen concreten Saft darstellt, den man auf einem kleinen dornigen buschigen Strauche, dem Hedysarum Alhagi L, sammelt, welcher in den Wüsten von Arabien, Nubien und Persien wächst: die des Berges Sinai gehört vielmehr zu der flüssigen Manna oder Tereniabin des Avicenna und Serapion, die wir als eine Varietät der vorigen betrachten und sich zu der concreten Alhagi-Manna verhielt wie die Manna crassa zu der Manna cannellata. Was uns in dieser Meinung bestärkt, ist, dass Moses sagt (Exod. Cap. 16. Vers 13, 14, 15.), die Erde sey davon bedeckt. Dieses Wort Erde muss jedoch nicht streng und buchstäblich genommen werden; der Gesetzgeber der Hebräer brauchte diesen Ausdruck metaphorisch, indem er sah, dass die dornigen Büsche einen grossen Theil des Erdbodens überzogen und mit dieser Substanz bedeckt waren. Noch ist hinzuzusetzen, dass Ollivier, der seine Reise durch das ottomanische Reich beschrieb, von dieser weissen und trocknen Manna Proben mit nach Frankreich brachte, wovon einige Stücke noch Dornen und Bruchstücke von den Zweigen der Pflanze enthielten.

Die Manna der Wüste wird wohl, wie auch Ehrenberg bezeugt, nicht von Hedysarum Alhagi, sondern von einer Art Tamarix erhalten.

(Julia de Fontenelle, Journal des Sciences physiques, chemiques. May 1837, p. 177.)

Der Indig-Nachtschatten (Solanum indigoferum Saint Hilaire).

Sehr ausgezeichnet ist die Familie der Solaneen durch ihre Heilkräfte, wie durch ihre schädlichen und selbst giftigen Eigenschaften, die mit der Brauchbarkeit und Nützlichkeit mancher Arten als Nahrungsmittel in einem auffallenden Contraste stehen. Weniger sind bis jetzt die Pigmente beachtet worden, die sich bei dieser Familie, theils in den saftigen Früchten, theils in den Nutritions-Organen vorfinden.[1]) Von ganz besonderem Interesse dürfte aber der von Hrn. August de Saint Hilaire in Brasilien entdeckte Indig-Nachtschatten seyn, indem man daraus, wie dieser berühmte Naturforscher sagt, eine dunkelblaue Farbe ziehen kann, welche schöner ist als der Indig selbst. Hr. Dunal glaubt, dass diess Solanum indigoferum einerlei sey mit *Solanum nudum* Humb. Bonpl. et Kunth. foliis geminis oblongis utrinque attenuatis glaberrimis, altero minori, pedunculis

[1]) Man sehe Abhandl über die Arzneikräfte der Pflanzen p. 257.

oppositifoliis umbellatis paucifloris. Sprengel Systema Vegetabil I. p. 683, wornach also die Pflanze auch im mexicanischen Reiche einheimisch wäre. Hr. v. Saint Hilaire fand diesen Strauch in der Nähe des Dorfes Piumky in der Provinz Minas; es ist ihm nicht unwahrscheinlich, dass er in allen etwas feuchten Urwäldern der Provinzen Rio de Janeiro, Espirito Santo, Mines Geraes und anderwärts vorkomme. Die Herren Mérat und Lens sagen in dem Dictionaire de matière medicale Bd. 6. p. 416, dass man den Indig-Nachtschatten cultivire, welche Angabe auf einem Irrthum zu beruhen scheint, da Hr. v. Saint Hilaire selbst davon nichts weiss und überhaupt glaubt, dass man bis jetzt an die Cultur dieser Pflanze noch nicht gedacht habe[1]).

Noch ein Wort über weissen Ingwer;
von Dr. *Marquart* in Bonn.

Um alle Veranlassung, wodurch irrige Meinungen festen Fuss fassen könnten, zu vermeiden, muss ich noch einmal auf meinen an den seligen Trommsdorff

[1]) Nouvelles Annales des Voyages et des sciences geographiques par. M.M. Eyries, Alex. de Humboldt etc., Mars 1837. pag. 348.

gerichteten und in diesen Annalen Bd. XIX. p. 114 abgedruckten Brief zurückkommen.

Wie daraus hervorgeht, stellte ich mit *frischen Ingwerwurzeln* Bleichversuche an, um zu erfahren, welche der verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden wohl zur Bereitung des jetzt im Handel vorkommenden *weissen jamaicanischen Ingwers* angewendet werden möchte. Da der Gegenstand schon zu kleinen wissenschaftlichen Wortwechseln Veranlassung gegeben hatte, glaubte ich, mein Urtheil zurückhalten und durch das unsers Trommsdorff's der Sache ein Ende machen zu können, nicht zweifelnd, dass bei Uebersendung meiner Proben durchaus alle Meinungen gleich seyn müssten.

Dem war aber nicht so. Trommsdorff entschied sich für die von ihm vorgeschlagene Methode mit Chlorkalk und Schwefelsäure, während Nees und ich der Meinung waren, dass der Bleichprocess nach Martius Vermuthung durch Eintauchen der geschälten frischen Wurzeln in Kalkmilch bewirkt werde.

Es blieb uns nun übrig anzunehmen, dass entweder mehrere Sorten gebleichten jamaicanischen Ingwers im Handel vorkommen, oder dass eine Verwechselung meiner an Trommsdorff geschickten Proben Statt gefunden habe.

Im verflossenen Frühjahre suchte ich daher eine neue Quantität frischer Ingwerwurzeln zu erhalten und wiederholte meine Versuche, wie a. a. O. angegeben worden, und gelangte ebenso wie Prof. Nees von Esenbeck zur Ueberzeugung, dass der von mir mit Kalkmilch behandelte und getrocknete Ingwer vom jamaicanischen nicht zu unterscheiden war, während der mit Chlorkalk und Schwefelsäure behandelte zwar auch gebleicht, aber

zugleich an Consistenz, Geruch und Geschmack sehr verändert erschien.

In dem naturhistorischen Theile der jetzt im Drucke befindlichen zweiten Auflage des Geiger'schen Handbuches der Pharmacie entschied sich Nees v. Esenbeck auch unumwunden für die Martius'sche Ansicht.

Dritte Abtheilung.

Naturgeschichte.

Beiträge zur gesammten Natur- und Heilwissenschaft; herausgegeben von Dr. *W. R. Weitenweber*, practischem Arzte zu Prag.

Zweiten Bandes erstes Heft. Mit einer Steintafel. Prag 1837, beim Herausgeber und in Commission bei Kronenberger und Weber. 158. S. 8.

Diese Beiträge, von mehreren grossentheils schon bekannten und geschätzten Gelehrten Böhmens herrührend, enthalten zwar häufig Gegenstände, die lediglich nur für practische Aerzte bestimmt sind, aber zugleich auch nicht selten Notizen aus allen Theilen der Naturgeschichte, von denen manche auch den Pharmaceuten vorzugsweise interessiren werden. Desshalb hielten wir es für dienlich, die dahin zu zählenden Gegenstände des neuesten Heftes hier etwas näher anzudeuten. — Dahin gehört zuvörderst ein Aufsatz des Hrn. Dr. Grafen von Berchtold in Prag, *die Volksheilmittel der Böhmen und Mähren betreffend.* Der Hr. Verfasser zeigt zuvörderst die Nothwendigkeit, sich mit diesen Mitteln vertraut zu machen und ihren grossen Einfluss auf die Gesundheit des Volkes mit sehr treffenden Gründen; auch sind sie in der That von den besten Aerzten aller Zeiten nie ausser Acht gelassen worden, zumal sich bei genauer Nachforschung ungemein oft nachweisen liess, dass diese sogenannten Haus- und Volksmittel vor Jahrhunderten

und bisweilen vor einem Jahrtausend schon von den damaligen Aerzten empfohlen, auf irgend eine Weise zur Kenntniss des Volkes gelangt und der Gebrauch derselben von einer Generation zur andern sich forterbte.

Diese Reihe von Haus- und Volksmitteln könnte man die *rationelle* nennen, und sie einer andern entgegensetzen, die man wohl als *triviale* bezeichnen dürfte, indem sie augenscheinlich aus jener besseren Quelle nicht geflossen sind. Von diesen letzteren führt der Hr. Verfasser einige an, die man vielleicht wohl mit Stillschweigen übergehen dürfte, z. B. das *Funkenschlagen* auf den Rothlauf, das Behandeln der Geschwüre mit der Schmiere der Mühlräderzapfen u. dgl. Die meisten rationellen Volksmittel stammen aus dem Pflanzenreiche, wie auch die hier gegebene Uebersicht darthut, nur wäre zu wünschen gewesen, dass sie der Hr. Verfasser entweder nach ihrer Wirkungs- und Gebrauchsart, oder nach einem natürlichen Systeme geordnet hätte. Von Cruciferen ist angeführt *Myagrum sativum* und *Cochlearia Armoracia*, ersteres wird bei Harngries und Steinleiden, letzteres bei Asthma und andern Brustbeschwerden gebraucht. Von Doldengewächsen finden sich *Astrantia Epipactis*, deren Wurzel äusserlich in Salbenform auf Geschwüre gelegt wird, und *Eryngium campestre*, dessen Wurzel innerlich gegen Calculus und Hysterie im Gebrauche ist. Meistentheils sind es übrigens unschuldige Mittel, doch kommen auch einige vor, die leicht in den Händen des Volkes Schaden anrichten könnten, wie z. B. der Fliegenschwamm, Amanita muscaria, den man abgekocht in Suppen gegen allgemeine Hautwassersucht gebrauchen lässt, die Haselwurzel, Asarum europaeum im Infusum bei unterdrückten Lochien u. s. w.

Orobella, eine neue Pflanzengattung vom Prof. Dr. K. R. Presl in Prag; sie gehört in die Familie der Leguminosen und ist den Gattungen Orobus und Lathyrus verwandt, über deren characteristische Begrenzung und Eintheilung hier sehr scharfsinnige Bemerkungen mitgetheilt werden, auch über die Gattungen Ervum und Pisum theilt der Hr. Verfasser seine Ansichten mit. Das neue Genus, dessen Arten sonst zu Orobus gezogen wurden, hat folgende Merkmale.

Orobella Presl. Calix campanulatus, quinquedentatus, subbilabiatus, basi obliquus, dentibus duabus superioribus brevioribus. Petala elongata, vexillo oblongo exunguiculato apice retuso. Stamina diadelpha, filamentis alternis apice dilatatis. Ovarium lineari-lanceolatum. Stylus geniculato-inflexus, teres, apice penicellato-pilosus. Stigma capitellatum, penicillo immersum. Legumen oblongum compressum, 4—7 spermum. Semina subglobosa, hilo ovali brevi.

Es ist nur von einer Art die Rede, *Orobella vicioides*, Orobus Fischeri Hortor. mit beigefügter Abbildung, woraus man, wie aus der sehr ausführlichen Beschreibung ersieht, dass diese wahrscheinlich in Russland einheimische Pflanze, dem äussern Ansehen nach der ganz schmalblättrigen Form von Orobus tuberosus L. nahe steht. In einer Nachschrift werden noch die Diagnosen von drei neuen Leguminosen mitgetheilt, nämlich von Lathyrus Parreiszu und aus der Krimm, von Lathyrus stipularis aus Peru, von Ervum dalmaticum, einer sehr kleinen Species, die zunächst mit Ervum Lenticula verwandt ist.

Die in Böhmen vorkommenden Hummel-Arten von Wenzel Renno Seidl in Prag. Nach allgemeiner Beschreibung der Gattung Rombus Fabr. werden die ein-

zelnen Species in mehrere Gruppen getheilt einzeln erörtert.

1. Gruppe: ockergelblichhaarige mit gelblichem oder rostfarbenem After, dahin gehören Rombus floralis Kirb., R. museorum Fabr., R. Helferanus Seidl, R. elegans Seidl.

2. Gruppe: weisslich oder grau, selten schwärzlichhaarige, mit schwarzer Binde am Halsschilde und rothgelbem oder rostfarbenem After; dahin Rombus silvarum Kirb., R. varians Seidl, R. obscurus Seidl.

3. Gruppe: citronengelbhaarige mit gelbrothem After; dahin gehören Rombus Rurrellanus Kirb. mit einer eignen Abart.

4. Gruppe: schwarzhaarige mit ockergelbem After; blos Rombus Fieberanus Seidl, in Leitmeritz von Fieber gefunden.

5. Gruppe: schwarzhaarige mit gelbrothem oder rostfarbenem After, wozu Rombus Donovanellus Kirb., R. lapidarius Fabr., R. rupestris Fabr., R. pratorum Fabr.

6. Gruppe: schwarzhaarige mit weissem After; hierher Rombus terrestris Fabr., R. virginalis Kirb., R. hortorum Kirb., R. Tunctullanus Kirb., R. bohemicus Seidl., R. neuter Fabr.

Bei weitem die meisten dieser Hummeln wurden in der Umgegend von Prag gefunden.

Der böhmische Biber und das Bibergeil; von Dr. C. W. Kahlert, k. k. Polizeibezirksarzt der Kleinseite Prag. Ein sehr interessanter Aufsatz, der aber in dem vorliegenden Hefte noch nicht beendet ist. Der Hr. Verfasser hält dafür, das böhmische Castoreum müsse zu den besten Sorten gezählt werden, da übereinstimmend gemachten Beobachtungen und angestellten Versuchen zufolge es das canadische weit übertrifft und an Kraft und Wirksamkeit dem moskowitischen keineswegs nachsteht. Im

Jahre 1807 kaufte der Hofapotheker Sponner zu Wittingan, einen in der dortigen Gegend geschossenen, völlig ausgewachsenen Biber, dessen Castoreum S. in Beiseyn des Dr. von Freyssmuth, Prof. der Chemie zu Prag, untersuchte und es dem russischen gleich fand. Als solches wurde es auch sofort in den dortigen Offizinen dispensirt. Im Jahre 1812 brachte ein Krummauer Forstbeamter dem Prager Apotheker Hubatka 6 Stück Geilen von mittlerer Grösse von dortigen Bibern, die im halbfrischen Zustand 1 ½ Pfund wogen, und bei ihrer völligen Eintrocknung noch 1 Pfund schwer waren. Auch dieses Castoreum war dem moskowitischen gleich und wurde in Gebrauch gezogen. Später erhielt der verstorbene Prager Apotheker Friedr. Ebenberger ebenfalls einen Biber von dorther, der in Prag anatomirt und genauer untersucht wurde. Kunstverständige Männer fanden das davon erbeutete Castoreum von vorzüglicher Qualität. Noch führt der Hr. Verfasser viele Thatsachen an, dass in mehreren Orten Deutschlands sich Biber vorfinden, deren Castoreum eben so gut und selbst besser als das sibirische gefunden wurde; er macht desshalb darauf aufmerksam, wie wichtig es wäre, wenn man diese Thiere da, wo sie sich noch finden, schonte, und sie selbst hegte, um so dieses kostbare Arzneimittel reiner erhalten zu können. Allerdings werden diese Thiere dadurch schädlich, dass sie Bäume fällen und das Strauchwerk am Ufer der Flüsse benagen, allein Hr. Dr. K. meint, man halte ja doch noch heut zu Tage zur Jagdlust der Grossen wilde Eber, Edel- und Dammhirsche in Thiergärten eingeschränkt, um wie viel leichter würde es zu Stande zu bringen seyn, und um wie viel mehr würden Mühe und Auslagen belohnt werden, wenn man die Biber mehr einheimisch machte und sie durch eigne

Anbaute und Einschränkungen verhinderte, an Teichen, Flussufern u. s. w. Schaden anzurichten, oder durch Fischraub nachtheilig zu werden. Eine solche Bibercolonie existirt wirklich am Teiche zu Ratenhof, von welcher der Hr. Verfasser ausführliche Nachrichten mittheilt.

Die Mineralquellen zu Johannisbad, physikalisch-chemisch untersucht von Adalbert Kablik, Apotheker zu Hohenelbe. Die Johannisbader Quelle, auch Sprudel oder Johannisbrunn genannt, liegt in dem nordöstlichen Theile des Bidschower Kreises Böhmens auf der Herrschaft Wildschütz, eine Viertelmeile westlich von dem Städtchen Freiheit entfernt, in einem freundlichen, von bewaldeten Bergen eingeengten Thale, am südlichen des 4004 Fuss über dem Meere liegenden Schwarzenberges, wo die Quelle aus Urschiefer hervortritt. Sie ist die einzige lauwarme Mineralquelle an der Südseite des Riesengebirges, und soll nach der Trautenauer Stadtchronik schon im Jahre 1006 von Johann Hotkowa oder Chotkowa entdeckt worden seyn; im Jahre 1680 wurde sie auf Veranstaltung des Fürsten Schwarzenberg von einem Ungenannten untersucht; später beschäftigte sich der Kreisphysikus Dr. Logdmann von Auen mit diesem Mineralwasser; die dahin gehörige Schrift erschien 1707, und eine zweite Auflage Prag 1749. Endlich unternahm im Jahre 1795 der Stadtarzt Arnolt in Hohenelbe eine chemische Untersuchung dieses Mineralwassers, deren Ergebniss aber von dem neueren Erfund bedeutend abweicht. Nach Hrn. Kablik gehört die Johannisbader Quelle zu den seltnen lauwarmen salinischen Mineralbrunnen, ihre Temperatur beträgt + 23° 2 R. und bleibt sich immer gleich; das Wasser ist vollkommen klar und farblos, es perlt nicht, ist ganz geruchlos und bei seiner

lauwarmen Temperatur äussert es blos einen faden Geschmack.

Ein Pfund (16 Unzen) enthält:

Chlornatrium	0,12384	Gran.
Schwefelsaures Natron . . .	0,13163	»
Einfach kohlensaures Natron .	0,14343	»
Einfach kohlensaurer Kalk .	0,83342	»
Einfach kohlensaure Talkerde	0,05245	»
Kieselerde	0,04178	»
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,10383	»
Halbgebundene Kohlensäure .	0,45824	»
In wasserleerem Zustande .	1,88862	Gran.

Den Beschluss dieses Heftes machen Miscellen grossentheils therapeutischen Inhaltes. Wir entnehmen daraus folgende Nachricht. Prof. Pleichl in Prag fand Jod im Karlsbader Wasser, nachdem schon früher der Apotheker Creuzburg in Karlsbad Anzeigen davon in der Mutterlauge dieses Mineralwassers bemerkt hatte. Diese wichtige chemische Entdeckung kann allerdings manche bisher unerklärt gebliebene treffliche Wirkung des Karlsbader Brunnens deutlicher machen, und neue Fingerzeige für die wahren Indicationen desselben abgeben. Zugleich ergiebt sich aber auch daraus, dass das bisher künstlich dargestellte Karlsbader Wasser dann doch kein vollkommenes, dem der natürlichen Quelle ganz gleichkommendes war, so dass in der That die nachgemachten Mineralwasser immerhin einigem Misstrauen Raum geben.

Natürliches Moder - Eisenoxyd;
von *J. Nöggerath* und *Fr. Mohr.*

In einer zur Torfbildung begünstigten Wiese mit sumpfigem Erdreiche, in der Nähe von Franzensbrunn bei Eger, fand Hr. Dr. Palliardi in der Tiefe von ungefähr 10 bis 12 Zollen unter der Oberfläche eine viertelzolldicke Schichte einer schwarzen Substanz, die beim Trocknen fest und asphaltartig wurde. Sie zeigte geritzt keinen hellern Strich, und war in allen äusseren Qualitäten so sehr dem Anthracite ähnlich, dass sie auf das blose Ansehen mehrfach für diesen Körper angesprochen wurde. Die Substanz ist derb, sammtschwarz ins pechschwarze, stark hellglänzend, undurchsichtig, härter als Gyps und weicher als Kalkspath, hat ausgezeichnet muschlichen Bruch, und nur zu ganz feinem Pulver zerrieben nimmt sie eine dunkelbraune Farbe an. Im Wasser zerfällt sie langsam unter Entwickelung von Luftbläschen zu kleinen eckigen Stückchen, ohne zu erweichen. Ihr spec. Gewicht ist = 1,911. Die Untersuchung zeigte, dass diese Substanz hauptsächlich aus einer wasserhaltigen Verbindung von Eisenoxyd mit Humussäure oder Moder bestand.

Vor dem Löthrohre zeigten kleine Stückchen ein schwaches Verbrennen mit Flamme und hinterliessen eine feste Masse von Eisenoxyd. In Salzsäure löste sich das meiste mit Leichtigkeit auf, und die sehr dunkelgelbe Eisenoxydlösung zeigte noch Spuren von Schwefelsäure und Bittererde. Kali entwickelte Ammoniak, bis zum starken Bläuen von trocknem rothem Lacmuspapier; Wasser zog ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul, mit rothem

Cyaneisenkalium erkannt, und Spuren von Bittererde aus. Aetzkali löste den Moder mit tief brauner Farbe auf, woraus er durch Salzsäure wieder gefällt werden konnte, mit allen Eigenschaften der Torfsubstanz oder des Moders.

Zur qualitativen Analyse wurden 1,617 Gramm in Salzsäure gelöst, filtrirt, die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt gefällt (= 0,170 Schwerspath), der überschüssige Baryt mit SO_3 gefällt und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt. Dieses wog 0,640 Grm. Die vom Eisenoxyd ablaufende Flüssigkeit war noch gelblich von gelöstem Moder. Der von der Salzsäure nicht gelöste Moder wurde ausgewaschen und scharf getrocknet, in welchem Zustande er 0,330 Grm. wog. Er verbrannte leicht im Tiegel und hinterliess nur 0,012 Grm. Eisenoxyd. Das Wasser wurde wegen der Anwesenheit des Moders nicht direct bestimmt, und es bestünde demnach die vorliegende Substanz in 100 Th. aus:

39,58 Eisenoxyd
20,40 Moder
3,60 Schwefelsäure an Eisenoxydul und Bittererde gebunden,
36,42 Wasser, nebst Spuren von Ammoniak.

Durch einen andern Versuch wurde die Quantität der feuerbeständigen Substanzen insgesammt bestimmt. Die geglühte Masse ist schwarz und lässt sich nicht roth brennen, sie wurde desshalb mit Salpetersäure eingedampft und noch einmal geglüht.

Von 0,817 Grm. wurden 0,335 Grm., also 41 pCt. feuerbeständige Substanzen erhalten, welches mit der obigen Analyse hinlänglich genau übereinstimmt.

Die neutrale Verbindung von Eisenoxyd mit Moder soll 15 pCt. Eisenoxyd gegen 15 pCt. Moder enthalten; der

vorliegende Körper ist demnach entweder nur sehr basisches Moder-Eisenoxyd, oder er enthält einen Ueberschuss von anomalem Eisenoxyd, nämlich jener schwarzen, gagatartigen Masse, die durch Ammoniak aus verdünnten Eisenoxydlösungen gefällt wird. Die Entstehung dieser sonderbaren Materie ist aus den obwaltenden Umständen und den kleinen Spuren noch darin vorhandener Substanzen ziemlich erklärlich. In dieser zur Torfbildung geneigten Wiese findet auch eine schwache Ammoniakbildung statt und es entsteht eine geringe Menge löslichen Moderammoniaks. Schwefelsaures Eisenoxydul, entstanden aus der Verwitterung von Schwefelkiesen, ist ebenfalls in diesen Torfmooren enthalten, und es wittert sogar an den aufgehäuften Schlammhügeln, die zu den Schlammbädern in Franzensbrunn und Marienbad dienen, in fatiscirenden Krystallen aus. Wenn nun durch das allmälige Nachquillen das Eisensalz so hoch gestiegen ist, dass es durch den Einfluss atmosphärischen Sauerstoffs höher oxydirt werden kann, so findet zugleich die Zersetzung mit dem Moderammoniak statt und das unlöslich gewordene Moder-Eisenoxyd setzt sich an der Berührungsstelle ab.

Wenn die Masse ausgehoben wird, so erzeugt sie sich nach einiger Zeit wieder.

Es sey uns erlaubt noch einige Worte [1]) über die Torfmoore von Franzensbad und Marienbad hinzuzufügen. Diese Ablagerung ist oft gegen 10 Fuss mächtig, und

---

[1]) Aus den gefällig mitgetheilten Aushängebogen der eben in der Presse befindlichen interessanten Schrift des Oberbergraths Dr Nöggerath: „Ausflug nach Böhmen, und die Versammlung der Naturforscher in Prag 1837", worauf wir unsere Leser aufmerksam machen. D. R.

ganze bituminös gewordene Baumstämme sind darin enthalten. Auf ihr liegt Sand mit Glimmer, die verwitterten angeschwemmten Gesteine der Nachbarschaft. Die Moorerde enthält viel Schwefelkies. Im Herbste wird sie gewonnen, verkleinert und zur Benutzung während der Saison auf Haufen gestürzt, wo dann die Masse sich erhitzt. Die Franzensbader Erde scheint nach diesem Prozesse reicher in schwefelsauren Salzen zu seyn, wie die Marienbader. In den Anhäufungen, die zur Anwendung bei den Schlammbädern gebraucht werden, fanden wir überall in dicken Krusten ein Salz effloresciren, das dem vorwaltenden Geschmacke nach aus schwefelsaurem Eisenoxyd bestehen konnte; indess ist es durch die Mitwirkung der Quellen sehr natürlich, dass in der Moorerde auch schwefelsaures Natron enthalten ist, wie Trommsdorff[1]) bei seiner chemischen Analyse ermittelt hat.

Die Torferde wird in der folgenden Art zu Bädern vorbereitet. Nachdem sie mechanisch aufgelockert worden, wird sie in einen hohen Bottich gebracht, der hoch auf einem Gerüste in der Art überragend aufgestellt ist, dass man mit einer auf Rollen gehenden Badewanne gerade darunter anfahren kann. Die Moorerde wird mit Wasser zu einem steifen Breie angerührt und nun aus einem Dampfentwicklungs-Apparate so lange Dämpfe hinein gelassen, bis die Masse eine Temperatur von 40 bis 50° R. hat. Nachdem eine leere Badewanne unter den Bottich gefahren ist, wird im Boden derselben eine ventilartig schliessende Thüre geöffnet, wodurch der heisse

---

1) Die Mineralquellen zu Kaiser-Franzensbad bei Eger von Dr. Osann und Dr. Trommsdorff. Berlin 1828. S. 145.

Badeschlamm in die untenstehende Wanne abfliesst. Es wird hierzu nun so viel kaltes Wasser gesetzt, dass das Gemenge die zum Baden passende Temperatur hat. Erfahrungsmässig kann man in einem Schlammbade eine niedrigere Temperatur als in reinem Wasser vertragen; diess kömmt daher, weil durch die Consistenz der Masse und die dadurch verhinderte Beweglichkeit der Theile, die einmal gewärmten Umgebungen des Körpers nicht schnell von kälteren Strömungen, wie im reinen Wasser, verdrängt werden können.

Vierte Abtheilung.

Therapeutische Notizen. Miscellen.

Schlesier's Pilulae hydragogae.

Viele Wassersüchtige, welche sich auf keine Weise mehr heilen lassen, können dennoch mit Hülfe zweckmässig entleerender Mittel noch lange Zeit am Leben erhalten werden. Schlesier empfiehlt, auf eigene Erfahrungen gestützt, die folgende Zusammensetzung:

R. Extr. colocynth.
Gutti āā scrup. I.
Olei crotonis gtt. IV.
M. f. pil. Nr. XVI. Consp. pulv. Lycopod.
S. Des Morgens eine Pille zu nehmen.

Diese Pillen bewirken, in der vorgeschriebenen Dosis zu einem Stück am frühen Morgen genommen, bei den meisten Kranken dieser Art regelmässig drei, auch wohl anfangs vier starke Ausleerungen rasch hintereinander, von denen die eine stercorös, die andern wässerig sind. Sie haben das Gute, dass sie lange fortgebraucht werden können, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren, dass sie dem Kranken durchaus keine Passion verursachen, dass sie den Magen nicht verderben, die Verdauung und Ernährung nicht beeinträchtigen und die Constitution des Kranken nicht zerrütten. *

(Med. Ztg. 1837. Nr. 37.)

Syrupus Olei Jecoris Aselli.

Als eine gefälligere Form, dieses unangenehme Arzneimittel zum Gebrauche vorzubereiten, wird im Lande der Syrupe folgende Vorschrift von Duclou gegeben:

R. Olei Jecoris Aselli ℥ VIII.
Gumm. arab. ℥ V.
Aquae ℥ XII.
Syrup. commun. ℥ IV.
Sacchari albiss. ℥ XXVI.
Aq. flor. naph. ℥ II.

Man mache aus Oel, Syrup, Gummi und Wasser eine Emulsion, löse dann den Zucker darin bei gelinder Wärme auf, colire, und setze zuletzt das Orangenblüthenwasser zu. Das Mittel soll sich gut halten. *

(Bull. therapeut. 13, 156.)

Spiritus saponatus compositus (flüssiger Opodeldoc).

Es wird als stellvertretend des gewöhnlichen Opodeldocs, wobei die grosse Menge Seife beim Austrocknen auf der Haut eine unangenehme Eigenschaft ist, von Apotheker Vogt in Wildbad in folgender Zusammensetzung dargestellt:

R. Sapon. venet. ℥ III.
Alcoholis vini ℥ X.
Aq. font. ℥ IV.
Camphor ℥ β.
Solut. filtratae adde
Ol. Thymi vel Anthos.
— Lavend. āā ʒ I.
Liq. Ammon. caust. ℥ II.
M.

Man kann diess Präparat bequem in jeder Menge einer geistigen oder aromatischen Menge beimischen, und es selbst in reiner Form, wegen seines geringeren Seifengehaltes, leicht einreiben.

(Buchn. Rep. 59, S. 356.)

Einfache Methode, das käufliche Steinöl ohne Destillation vollkommen wasserhell zu machen.

Man versetze zwei Pfund des gewöhnlichen Steinöls (der sogenannten Bergnaphtha) in einer Glasflasche mit ungefähr acht bis zwölf Loth rauchender Schwefelsäure, verschliesse die Flasche mit einem Korke, schüttele das Gemenge einigemal des Tages über durcheinander und fahre mit diesem Schütteln mehrere Tage hindurch fort. Nach Verlauf von ungefähr acht Tagen wird das Oel eine

wasserhelle Farbe angenommen haben, und alle fremden dem Oele beigemischt gewesenen organischen Stoffe von der Schwefelsäure verkohlt seyn. Nach dieser Zeit öffne man die Flasche, hüte sich vor Einathmung des in grosser Menge aus der Flasche hervordringenden schwefeligsauren Gases, ziehe das Oel mittelst eines Saughebers auf eine andere Flasche, schüttele es in dieser zu wiederholten Malen mit oft erneuertem Wasser, giesse es nach einiger Zeit ruhigen Stehens in eine dritte Flasche, in die man etwa sechs Loth erbsengrosse Stücke Aetzkalk gebracht, schüttele es auch hier einigemal tüchtig durch und überlasse es zuletzt einige Zeit der Ruhe. Das nach dieser Methode gereinigte Oel ist vollkommen wasserhell und eignet sich im hohen Grade zur Aufbewahrung von Natrium und Kalium, die unter demselben Jahre lang oxydfrei bleiben.[1])

(Böttger's Beiträge zur Physik und Chemie 1837, S. 109.)

Ueber die Entstehung des Eises, welches man auf dem Grunde der Flüsse findet;

von *Gay-Lussac.*

Herr Arago stellte in dem Annuaire für 1833 die hauptsächlichsten Beobachtungen zusammen, welche über die Existenz der Eismassen am Grunde der Flüsse angestellt wurden. Es geht daraus hervor, dass man

[1]) Diese Methode ist vollkommen bewährt gefunden worden.

F. M.

niemals Eis auf dem Grunde ruhiger Wasser findet, wenn diess nicht zufällig ist, wie z. B. wenn ein an einem Steine hängender Eisschollen sich losreisst und untersinkt; dass man dagegen beständig in Flüssen von raschem Laufe häufig an Felsen, Kieselsteinen, selbst an Pflanzen hängende schwammige Eismassen findet, die aus unregelmässig durchflochtenen Nadeln bestehen, in welche leicht das Ruder des Schiffers tief eindringt. Von dieser durch zahlreiche Beobachtungen festgestellten Thatsache giebt Herr Arago folgende Erklärung:

« Jedermann weiss, sagt dieser ausgezeichnete Gelehrte, dass, um die Bildung von Krystallen in einer Salzlösung zu befördern, es genügt, einen spitzen oder eckigen Körper hineinzubringen; dass an den Ecken dieser Körper vorzugsweise die Krystalle entstehen und am grössten werden. Es kann sich jedermann überzeugen, dass bei den Eiskrystallen derselbe Fall statt findet, dass wenn das Gefäss, worin das Gefrieren eintreten soll, einen Riss, Erhabenheit oder eine Auflösung von einiger Festigkeit darbietet, der Riss, die Erhabenheit u. s. w. die Mittelpunkte werden, um welche sich vorzüglich die Fäden des erstarrten Wassers ansetzen. Ist nun das eben Gesagte nicht genau die Geschichte des Gefrierens der Flüsse? Ich glaube, man wird nicht leicht daran zweifeln, wenn man sich erinnert, dass das Gefrieren niemals in dem Flussbette selbst vor sich geht, sondern da, wo sich Felsen, Kieselsteine, Holzblöcke, Pflanzen u. s. w. befinden. Ein anderer Umstand, welcher bei dieser Erscheinung auch eine Rolle zu spielen scheint, ist die Bewegung des Wassers. Auf der Oberfläche ist diese Bewegung sehr heftig, sehr ungestüm; sie muss also der symmetrischen Gruppirung der Nadeln ein Hinderniss entgegen setzen, dieser polaren Anordnung, ohne

welche die Krystalle, von welcher Natur sie auch seyn mögen, weder Regelmässigkeit der Form, noch Festigkeit annehmen. Sie muss oft die krystallinischen Bildungen, selbst im Zustande der Entstehung, zerstören. Die Bewegung, dieses grosse Hinderniss der Krystallisation, muss, wenn sie auch auf dem Grunde des Wassers wie auf der Oberfläche statt findet, doch wenigstens sehr vermindert seyn. Man kann nun annehmen, dass ihre Wirkung dort nur der Bildung eines regelmässigen oder compacten Eises widersteht, aber sie wird nicht verhindern, dass sich nicht eine Menge kleiner Fäden unter einander verworren verbinden, und so das schwammige Eis erzeugen. Es fehlen uns jetzt noch Beobachtungen, welche beweisen, dass sich dieses Eis bildet, bevor die Temperatur der ganzen Masse der Flüssigkeit auf 0° gesunken ist.

Es ist ungewiss, ob die kleinen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Eistheilchen, welche Hr. Knight erwähnt, und die durch Berührung mit der Luft, wenigstens auf ihrer oberen Fläche, eine Temperatur weit unter 0° angenommen haben können, bei dem Phänomen eine wichtige Rolle spielen, die ich ganz ausser Acht gelassen habe: die Rolle z. B. die Steine zu erkälten, welche das Flussbett bedecken, wenn sie durch die Ströme bis dahin fortgerissen werden. Wäre es nicht selbst möglich, dass diese schwimmenden Eisfäden die Hauptgrundlagen des künftigen schwammigen Eises bildeten?

Herr Arago nimmt also an, dass wenn die ganze Wassermasse gleichförmig die Temperatur von 0° angenommen hat, die Felsen, Kieselsteine, Pflanzen dann das Gefrieren des Wassers an ihrer Oberfläche auf dieselbe Weise bedingen, wie ein spitzer oder rauher Körper, in eine Salzauflösung gebracht, die Bildung und das Anwachsen der Krystalle an seinen Unebenheiten begünstige.

Ich halte die Vergleichung zwischen der Bildung des Grundeises und der Krystallisation einer Salzauflösung durch Dazwischenkunft eines rauhen Körpers für nicht vollkommen genau. Ich bemerke zuerst, dass ein, in eine Salzauflösung gebrachter, fremder Körper, ein Sprung, eine Rauhigkeit des Gefässes oder Schütteln die Krystallisation nur bedingen, wenn die Auflösung übersättigt ist. Es ist richtig, dass sich alsdann die Krystalle vorzugsweise an den Unebenheiten des Gefässes und an fremden, in die Auflösung gebrachten Körper anlegen, allein es ist nicht weniger der Fall, dass, wenn die Auflösung genau gesättigt ist, diese Unebenheiten und fremden Körper die Krystallisation durchaus nicht einzuleiten vermögen.

Das unter 0° flüssig erhaltene Wasser kann mit einer übersättigten Salzauflösung verglichen werden; die Vergleichung ist so treffend, dass es unnöthig seyn würde, sie begründen zu wollen. Allein unter welchen Umständen bleibt das Wasser unter Null flüssig? Kann man sie leicht hervorbringen.

Man muss gestehen, dass diese Umstände nur schwierig durch den Physiker zu erfüllen sind. Das Wasser muss luftfrei seyn, vor jeder Bewegung geschützt in einer Kugel mit Haarröhrchenöffnung enthalten oder in einem Gefässe mit einer Schicht Oel bedeckt seyn; man darf weder das kleinste Eisstückchen, noch den leichtesten Staub hinein fallen lassen. Zeigt nun das Wasser eines bewegten Flusses, das über Sand und Steine fliesst, suspendirte Körper enthält, mit der Luft in Berührung ist und schäumt, diese Bedingungen einer aufgehobenen Erstarrung? Sicher nicht.

Nehmen wir unterdessen an, dass das Wasser ein wenig unter Null flüssig bleiben könne. Das Gefrieren

des Wassers kann durch Einfluss eines fremden Körpers, eines Kieselsteines z. B., nur auf eine von beiden folgenden Weisen statt finden: entweder gefriert das Wasser schichtenweise um den Kieselstein, in dem Maasse, als das kalte Wasser ihn berühren wird, und in diesem Falle wird das Eis compact seyn; oder die durch Einfluss des Kieselsteines begonnene Erstarrung pflanzt sich schnell in der ganzen Wassermasse fort und wird eine Unzahl von undeutlichen Eiskrystallen erzeugen, wie man diess bei der plötzlichen Krystallisation einer übersättigten Salzlösung bemerkt. Diese Krystalle werden, statt sich niederzuschlagen und an dem Körper sich anzuhäufen, der die Krystallisation würde eingeleitet haben, fortgerissen oder vermöge des Unterschieds ihrer spec. Schwere, die ohngefähr $^1/_{11}$ beträgt, auf die Oberfläche des Wassers gehoben. Bei der Annahme, dass sie sich auf den Körper absetzen, der ihre Bildung veranlasste, würde ihre einigermaassen pulverförmige Feinheit, der Masse ein compactes Ansehen ertheilen, welches das schwammige Grundeis nicht besitzt.

Die Adhäsion der Eisnadeln, sowohl unter sich, als auch an das Flussbett, ist noch ein Umstand, der nicht hinlänglich beachtet wurde. Die Erörterung davon würde hier aber zu voreilig seyn, und ich will meine Erklärung der Bildung des Grundeises versuchen.

Das Daseyn dieses Eises setzt voraus, dass die Temperatur des Bodens, auf welchem es sich bildet, genau auf 0° erhalten sey und folglich, dass das Wasser auf der Oberfläche hinlänglich kalt und durch die Bewegung die oberen Schichten mit den untern fortwährend gemengt würden. Wäre das Wasser wirklich in vollkommener Ruhe, während es auf der Oberfläche gefroren ist, so könnte der Grund über 0° erhalten seyn, sowohl in Folge

des Maximums der Dichtigkeit des Wassers, das bei ohngefähr + 4° liegt, als auch durch die Communication der Erdwärme mit dem Wasser. Es könnte sich demnach auf dem Flussbett das Eis weder bilden noch erhalten; und da es sich daselbst erzeugt und daselbst erhält, so ist es nothwendig, dass die Bewegung des Wassers rasch genug ist, um fortwährend die ganze Masse zu mischen und die Temperatur auf 0° zu erhalten. Auch ist es durch zahlreiche Beobachtungen bekannt, dass das Grundeis nie in ruhigen Gewässern, sondern in solchen, die eine heftige Bewegung haben, vorkommt.

Bei seinen Beobachtungen über das Grundeis des Rheins machte Hr. Fargeau, Prof. der Physik in Strassburg, die sehr wichtige Bemerkung, dass das Eis, welches er von dem Rheinbette sich ablösen und auf die Oberfläche erheben sah, absolut den zahllosen Eisschollen ähnlich ist, welche der Fluss dann treibt. Wollte man voraussetzen, dass dieses Eis die Eisschollen verursacht? allein diess ist nicht haltbar; denn ähnliche Eisschollen findet man auf vielen Flüssen, selbst da, wo sich kein schwammiges Eis bildet. Ich behaupte im Gegentheil, dass die durch rasche Flüsse getriebenen Eisschollen die wirkliche Ursache des Grundeises sind, und ich will diese Ansicht als die wahrscheinlichste zu begründen suchen.

Die Thatsache von kleinen auf der Oberfläche rascher Flüsse getriebenen Eisschollen oder Eisnadeln scheint mir zu sehr festgestellt, als dass ich mich dabei aufhalten sollte, ich nehme sie als gewiss an. Wenn man mit dem Auge eine Eisscholle, die gross genug ist, um sie nicht aus dem Gesicht zu verlieren, aufmerksam folgt, so sieht man sie auf ebenem, wenig bewegten Wasser schwimmend; wenn sie aber von einer heftigen Bewegung auf dem Wasser fortgerissen, einem Wasserwirbel begeg-

net, so taucht sie unter, und erscheint nicht eher wieder auf der Oberfläche des Wassers, als wenn der Strom sie frei lässt. Man begreift, dass das Untertauchen um so leichter ist, je geringer die Masse der Eisscholle ist; eine sehr grosse widersteht dem Strom, der die kleine verschlingt. Die einmal von dem Strome ergriffene Eisscholle wird in die Tiefe des Wassers gerissen, so weit als ihre widerstrebende Kraft, vermöge ihrer geringeren spec. Schwere, kleiner als die des Stroms ist. Oder die Eisscholle kann, wenn sie im Wasser auf ein Hinderniss stösst, durch die Impulsion des Stromes gegen dieses Hinderniss gedrückt werden und einige Augenblicke in diesem Gleichgewichtszustande bleiben, bevor sie dem Strome des Wassers wieder folgt oder auf die Oberfläche zurücksteigt. Wenn nun das Untertauchen der Eisschollen durch den Impuls eines absteigenden Stromes leicht zu begreifen ist, wie lässt sich ihre Adhäsion sowohl unter sich, als auch an den Steinen des Flussbettes erklären. Wenn ich mich nicht täusche, so ist diess sehr leicht.

Erinnern wir uns, dass die schwimmenden Eisschollen und das Grundeis nur bei heftiger Kälte von wenigstens 8 bis 10° erscheinen. Während der Beobachtungen des Hrn. Fargeau über das Grundeis des Rheins stand das Thermometer selbst auf — 14°. In einem solchen Falle kann man sich der Annahme nicht enthalten, dass die obere Fläche der kleinen Eisschollen, fortwährend von einer so kalten Luft bestrichen, eine Temperatur unter 0° haben müssen. Die Eisschollen seyen nun untergetaucht und auf ein Hinderniss gestossen. Von 1000 untergesunkenen Eisschollen wird vielleicht eine einzige von diesem Hinderniss zurückgehalten; die anderen fahren fort zu treiben, abwechselnd auf die Oberfläche ge-

hoben und wieder untergetaucht. Die in ihrem Laufe aufgehaltene Eisscholle muss mit ihrer kalten Oberfläche an das Hinderniss sich angelegt haben, welches sie zurückhält; während dieser Zeit, die sehr kurz seyn kann, gefriert die zwischenliegende äusserst dünne Wasserschichte an den adhärirenden Stellen, durch den Ueberschuss an Kälte, und verbindet die Eisscholle fest mit dem Hinderniss. Auf diese Weise bedecken sich Kieselsteine, Felsen, Pflanzen mit kleinen Eisnadeln; verworren hängen sich diesen immer neue an, deren zu viele sind, um sich dort zu bilden und sich nach den Krystallisationsgesetzen symmetrisch anzuordnen. Auf diese Weise entstehen endlich diese schwammigen Eismassen, welche anwachsen, bis ihr Streben nach der Höhe sie von einander trennt oder von dem Bette des Stromes losreisst und sie auf die Wasserfläche erhebt.

Die von mir gegebene Erklärung der Adhärenz der Eisschollen, sowohl unter sich als auch mit dem fremden Körper, der ihnen als Unterlage dient, scheint mir ganz naturgemäss; wenn sie aber bestritten würde, so könnte ich sie durch einen Versuch bekräftigen, der leicht zu wiederholen ist. Man nimmt z. B. Erbsen, welche einige Zeit einer Kälte von einigen Graden ausgesetzt waren, und wirft sie dann in ein Gefäss mit Wasser von genau Null Grad. Auf dem Boden des Gefässes angelangt, adhäriren diese Erbsen bald, sowohl an den Boden als unter sich, in Folge der Erstarrung des Wassers, welche sie an den Berührungspuncten veranlassten; man wird das Gefäss umkehren können, ohne dass sie sich davon ablösen.

Die von mir gegebene Erklärung über die Bildung des schwammigen Eises stimmt sehr gut mit der Beobachtung überein, dass dieses Eis nach und nach sein

Volumen vermehrt, ohne jemals compacter zu werden. Die Temperatur des Wassers wird in der That, durch die fortwährende Mengung aller seiner Theile, beständig auf 0° erhalten, und nach dem Gefrieren einer sehr kleinen Quantität Wasser, unmittelbar nach dem Untertauchen der Eisschollen sieht man keine weitere natürliche Ursache ihrer Anhäufung.

Man begreift endlich leicht, warum man in ruhigen Gewässern kein Grundeis findet. Einerseits ist keine Veranlassung zum Untersinken der Eisschollen da, andererseits wird die Tiefe des Wassers nicht mehr genau auf 0° erhalten und die Eisschollen können daselbst nicht adhäriren.

Der Hauptsache nach gebe ich also als Ursache des Grundeises an, dass man auf dem Bette einiger Flüsse von raschem Laufe zahllose kleine Eisschollen findet, die sie auf ihrer Oberfläche bei heftiger Kälte treiben, wobei ich annehme, dass die Fläche, welche mit der Luft in Berührung ist, ein wenig unter Null ist.

Das Untertauchen der Eisschollen geschieht durch den Strom selbst, welcher sie in seinen Bewegungen fortreisst.

Ihre Adhärenz, sowohl an fremde Körper, welche das Bett der Flüsse bedecken, als auch unter sich ist durch das Gefrieren der Wasserschichte bedingt an den kältesten Berührungspuncten der Eisschollen; und ihre längere Dauer in der Tiefe des Wassers, ohne anderen Zuwachs als den ihrer Zahl, erklärt sich durch die Beständigkeit der Temperatur des Wassers auf Null, welche nur mit Hülfe eines hinlänglich raschen Stromes statt haben kann.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LIII. p. 359.)

Nekrolog.

Zenker's Tod.

Am 6ten d. M., Abends 11 Uhr, wurde Dr. C. J. Zenker, Grossherzogl. S. Hofrath und ordentl. öffentl. Professor an der Universität Jena, zwar nach längerm Kränkeln, aber doch unvermuthet durch den Tod uns entrissen. Seine Familie, seine Freunde und unsere Universität beklagen mit Recht diesen grossen Verlust, während selbst hochstehende Personen ihre Theilnahme an demselben in hohem Grade und das Andenken des Vollendeten ehrender Weise zu erkennen geben. Gleichwie alle seine früheren zahlreichen Zuhörer, so werden auch insbesondere diejenigen, welche als Theilnehmer an dem pharmaceutischen Institute ihm näher standen, seinen Hintritt nicht ohne Theilnahme und Betrübniss vernehmen. Seine vielfältigen Leistungen im Gebiete der beschreibenden Naturwissenschaft sichern ihm gewiss einen eben so ehrenvollen Platz unter den Naturforschern unserer Zeit, als seine mündliche Lehre und Unterweisung ihm die Liebe der Zuhörer, welche auch bei dem Leichenbegängniss sich bethätigte, in ausgezeichnetem Grade erwarb. Im 39sten Jahre seines Alters und mitten aus seiner viel versprechenden Thätigkeit durch das Schicksal abgerufen, hinterlässt uns Zenker zwar den Schmerz um ihn, zugleich aber auch ein fortwirkendes Beispiel zur ununterbrochenen Fortsetzung dessen, was er in Bezug auf die gesammte Naturgeschichte für unser pharmaceutisches Institut leistete und in Gemeinschaft mit dem ihm enge verbundenen Collegen und Freunde noch zu leisten sich vorgesetzt hatte.

Jena, den 10. Novbr. 1837.

H. Wackenroder.

Dr. Th. Fr. L. Nees von Esenbeck starb am 12. Dec. 1837 zu Hyères im südlichen Frankreich an der Schwindsucht, wohin er vor ein Paar Monaten zur Herstellung seiner Gesundheit gereist war. — Er war am 26. Juli 1787 zu Reichensberg im Odenwalde geboren. Seine Jugendzeit verlebte er in Erbach, wo seine Eltern hingezogen waren. Nachdem er die Schule nicht mehr besuchte, empfing er von seinem ältern Bruder, dem Präsidenten und Professor Nees von Esenbeck (jetzt in Breslau) Unterricht in den Sprachen und in den Naturwissenschaften. In seinem achtzehnten Jahre begann

er seine pharmaceutische Laufbahn unter Leitung des als Schriftsteller in diesem Fache genugsam bekannten Apothekers Martius in Erlangen. Dem pharmaceutischen Berufe lebte er während eilf Jahren ausschliesslich theils in Erlangen, theils in Basel und in Hanau. Botanik war dabei seine Lieblingswissenschaft, worin er schon damals, bald anregend, bald lehrend wirkte. In Hanau erging an ihn der Ruf als Inspector des botanischen Gartens zu Leiden, dem er folgte, und zwei Jahre lang stand er diesem Amte unter Brugmanns vor. Er erwarb sich die philosophische Doctorwürde. Die neu gestiftete Universität zu Bonn, zu welcher sein Bruder als Professor der Botanik berufen worden war, veranlasste ihn, Leiden zu verlassen, und er wurde dort als Inspector des botanischen Gartens und als Repetent der Botanik angestellt. Von diesem Zeitpunct an leitete er mit günstigem Erfolge die botanischen Excursionen bei der Universität, und trug dadurch sehr viel zur nähern Kenntniss der damals noch wenig bekannten Flora dortiger Gegend bei. Im Jahre 1820 wurde er Privat-Docent. Im Jahre 1822 übernahm er die Fortsetzung des bei Arnz in Düsseldorf erschienenen grossen Kupferwerks über die officinellen Pflanzen. Seiner Ernennung zum ausserordentlichen Professor folgte später diejenige als ordentlicher Professor der Pharmacie. Er lehrte gerne und mit Erfolg; sein Vortrag war klar und bestimmt. Er bereicherte seine Wissenschaft durch zahlreiche in pharmaceutischen Journalen mitgetheilte Aufsätze. Pharmaceutische Botanik und Waarenkunde waren seine Lieblingsfächer, in denen er auch durch seine Vorlesungen besonders wirkte. Von seinem tüchtigen scientifischen Bestreben zeugt unter andern auch das von ihm mit Hrn. Dr. Ebermayer herausgegebene Handbuch der pharmaceutischen Botanik in drei Bänden. Nach der Vollendung desselben unternahm er die Bearbeitung der *genera plantarum*, welche ihm ganz besonders einen Namen in der Wissenschaft verliehen haben. Zu seinen letzten Arbeiten gehört der erste Theil des mit Hrn. Henry herausgegebenen Systems der Pilze und die mit Hrn. Justus Liebig in Giessen und Hrn. Dr. Marquart in Bonn begonnene neue Auflage des Geiger'schen Handbuchs der Pharmacie. Zahlreiche gelehrte Gesellschaften des In- und Auslandes hatten ihn zu ihrem Mitgliede ernannt, und in deren Societäts-Schriften sind auch viele Abhandlungen aus dem Gebiete der allgemeinen und pharmaceutischen Botanik von ihm enthalten.

Er wurde in Hyères auf seinen Lieblingen, Rosen, Orangen, Lavendel und andern Kindern der dortigen

herrlichen Flora gebettet, in die Gruft gesenkt. Ein zahlreicher Conduct von Befreundeten war seiner Leiche gefolgt.

Als Mensch war er liebenswürdig, freundlich, sanft, harmlos, wohlwollend, was alle seine Freunde hoch zu rühmen wissen. In der Wissenschaft strebte er eben so sehr mit Ernst als mit Erfolg vorwärts. Seine Gesundheit war schon geraume Zeit sehr untergraben, und es schmerzte ihn tief, wenn er desshalb nicht immer seine Amtspflichten vollständig zu erfüllen im Stande war. Segen seinem Andenken!

Anzeigen.

In dem *pharmaceutischen Institute zu Jena* wird, wie gewöhnlich, auch zu Anfang Mai's d. J. ein neuer Lehrcursus eröffnet. Ueber diese Lehranstalt, an welcher gegenwärtig 21 der Pharmacie und practischen Chemie Beflissene Theil nehmen, giebt der *vierte* Bericht in diesen Annalen B. 21, H. 2. genügenden Aufschluss. Anmeldungen zum Eintritt in das Institut sind an den unterzeichneten Director desselben zu richten.

Jena, den 3. Januar 1838.

H. Wackenroder.

Pharmaceuten, welche ihrer Studien und event. Prüfungen wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute zu Ostern und Michaelis jedes Jahres freundliche Aufnahme, und werden ihnen die *sehr billigen* Bedingungen von dem Unterzeichneten auf postfreie Briefe gern mitgetheilt. Für die Nützlichkeit der Leistungen des Instituts spricht am besten die fortdauernd erfreuliche Frequenz desselben, wie näher aus dem im 3ten Hefte des 38sten Bandes vom Berliner Jahrbuch für die Pharmacie enthaltenen Jahresberichte über die Anstalt zu ersehen ist.

Professor *Lindes.*

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXV. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas;

von *Alex. Woskresensky* aus Petersburg.

In seiner Abhandlung über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas, Annal. de Chim. et de Phys. LXV, 103, hat Hr. Regnault erwähnt, dass die sich dabei bildende Isaethionsäure, mit Wasser versetzt, die Eigenschaft hat, sich schnell zu zersetzen. Da nun die von den Herren Magnus und Liebig untersuchte Isaethionsäure (Aetherunterschwefelsäure) sich kochen und abdampfen lässt, ohne eine mindeste Veränderung zu erleiden, so hat Hr. Professor Liebig mich veranlasst, einige Versuche anzustellen, um zu sehen, ob diese von Hrn. Regnault dargestellte Säure mit der Isaethionsäure identisch sey.

Zu diesem Zwecke habe ich das reine ölbildende Gas durch eine gebogene Röhre geleitet, in welcher schon früher die wasserfreie Schwefelsäure verdichtet war. Die gelbliche Flüssigkeit, die ich dabei bekommen habe, wurde mit Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt; nachher wurde der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt, und die saure Flüssigkeit 2—3 Stunden lang gekocht; es bildete sich hierbei im Anfange

ein weisser starker Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit nicht weiter vermehrte; die Flüssigkeit wurde sodann mit kohlensaurem Baryt aufs neue gesättigt und ein wohl krystallisirtes Salz beim Abdampfen erhalten.

Die Analyse des auf solche Weise dargestellten Salzes giebt folgende Resultate:

I. 0,703 Grm. Salz geben 0,420 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1,097 Grm. Salz geben 0,657 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 1,050 Grm. Salz geben 0,245 Grm. Wasser und 0,473 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,800 Grm. Salz geben 0,189 Grm. Wasser und 0,361 Kohlensäure.

Folglich bestehet das Salz aus:

	I.	II.
	Procent.	Procent.
Wasserstoff . . .	2,593	2,625
Kohlenstoff . . .	12,456	12,477
Sauerstoff	4,661	4,423
Baryt.	39,209	39,305
Schwefelsäure .	41,081	41,170
	100,000	100,000.

Die Analysen des Hrn. Regnault haben gegeben:

	I.	II.
	Procent.	Procent.
Wasserstoff . . .	2,89	2,66
Kohlenstoff . . .	12,38	12,36
Sauerstoff	4,87	4,84
Baryt	39,56	39,58
Schwefelsäure .	40,60	40,60
	100,00	100,00

und die theoretische Zusammensetzung der Isaethionsäure ist:

10 At.	Wasserstoff . .	62,4	2,572
4 „	Kohlenstoff . .	305,7	12,596
1 „	Sauerstoff . . .	100,0	4,119
1 „	Baryt	959,9	39,421
2 „	Schwefelsäure	1002,3	41,292
		2427,3	100,000.

Aus der Vergleichung dieser Zahlen geht deutlich hervor, dass diese vom Hrn. Regnault erhaltene Säure, trotz der erwähnten Anomalie, mit der Isaethionsäure identisch ist.

Ueber die essigsauren Bleioxydsalze und das Bleioxyd;

von Herrn *Payen.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Diese Substanzen fanden in den chemischen Laboratorien, den Künsten und der Medicin so zahlreiche Anwendungen, dass man hoffen kann, noch einiges Interesse rege zu machen, wenn man nach den Beobachtungen von so vielen anderen Chemikern neue Thatsachen in Bezug auf sie vorlegt.

Zweck und Hauptresultate dieser Abhandlung.

Ich wurde zur Ausführung dieser Arbeit geführt, indem ich die Mittel untersuchte, um die Kraft gegensei-

tig zu bestimmen, welche die Basis mit der Säure von einem der essigsauren Bleioxydsalze vereinigt, ein Resultat, welches mir besonders zur Bestimmung der Atomgewichte von mehreren unmittelbaren Pflanzenstoffen von Nutzen zu seyn schien. Ich glaube zu dem mir vorgesteckten Ziele gelangt zu seyn und überdiess noch mehrere Methoden kennen zu lernen, mit deren Hülfe man sehr reines dreifach basisches essigsaures Bleioxyd erhält, dessen wirkliche Krystallisation man noch nicht kannte, die Bereitung des Bleioxyds auf nassem Wege in Gestalt von reinen wasserfreien durchsichtigen Krystallen zu zeigen, die bis jetzt zweifelhafte Existenz eines Bleioxydhydrats darzuthun, seine Bereitung in sehr deutlichen krystallinischen Formen, und leichte und sichere Mittel anzugeben, um die essigsauren Bleioxydsalze und ihre Gemische von einander zu unterscheiden, endlich die Existenz eines essigsauren Bleioxyd-Doppeltsalzes zu bestätigen.

Ich werde zuerst mehrere neue Eigenschaften des neutralen essigsauren Bleioxyds anführen, dann die Erscheinungen, welche bei seiner Zersetzung und der des dreifach basischen essigsauren Bleioxyds auftreten, wenn sie den angegebenen Producten ihre Entstehung geben.

Krystallisation des neutralen essigsauren Bleioxyds aus Alkohol.

Eine bei 22° C. gesättigte wässerige Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxyds, welche man einen Augenblick mit ihrem Volumen Alkohol von 0,95 schüttelt, trübt sich nicht, giebt aber nach Verlauf von mehreren Tagen eine Krystallisation von voluminösen, deutlich ausgebildeten Prismen. Es ereignet sich zuweilen, dass

nach 48 und selbst nach 96 Stunden die Krystallisation noch nicht begonnen hat, schüttelt man alsdann, so geht sie schnell in Gestalt eines krystallinischen Präcipitats vor sich.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd bei 20° in den trockenen leeren Raum gebracht, fing bald an auszublühen und verlor seine Durchsichtigkeit; nach 12 Stunden wurde es gepulvert und wieder in den leeren Raum gebracht.

Entwicklung seines Krystallwassers im kalten leeren Raum.

Nach 48 Stunden wurden 3 Decigrammen der Calcination unterworfen; das Salz kam zum Flusse, kochte, wurde dann fest, verbrannte und hinterliess einen Rückstand, der zum grossen Theil aus metallischen Kügelchen bestand; man sah, dass es die Eigenschaften des wasserfreien essigsauren Salzes besass, da in der That die Verbrennung durch Salpetersäure vollkommen bewirkt wurde; der Rückstand wog 205 Milligrammen, der Verlust betrug demnach 95 Milligr., woraus man erhält

$$205 : 95 = 1394,5 : 646,2.$$

Nach 24 Stunden hatte die in der Leere gelassene Portion noch einen geringen Verlust von Wasser, begleitet von Spuren Säure, erlitten, und eine zweite Einäscherung zeigte, dass das Verhältniss des Oxyds zu den beim Verbrennen entwickelten Substanzen war, wie 1394,5 : 641,5. Man wiederholte denselben Versuch nach 48 Stunden; der noch etwas gesteigerte Verlust gab das Verhältniss 1394,5 : 626. Es hinterliessen in der That 3 Decigr., vollkommen verbrannt, 207 Mgr. Bleioxyd = 207 : 93 = 1394,5 : 626; es scheint demnach evident, dass das

Krystallwasser sich sehr nahe vollständig entwickelt, indem die Zersetzung einiger Salztheilchen bewirkt wird. Um sich davon zu überzeugen, liess man das essigsaure Salz noch 12 Stunden bei einer Temperatur von 15° in der Leere, alsdann schritt man zu seiner Elementaranalyse durch Kupferoxyd und zu einem neuen Einäscherungsversuch. Die Resultate beider Operationen sind: Die Einäscherung an der Luft gab um 0,005 nahe dasselbe fixe Product als die vorhergehende. 12 Decigr. durch Kupferoxyd verbrannt gaben 6,24 Kohlensäure und 2,01 Wasser; woraus man für die Zusammensetzung dieses Bleisalzes erhält:

$$\left.\begin{array}{r} C = 1{,}726 \\ H = 0{,}223 \\ O = 1{,}787 \\ Pb\,O = 8{,}264 \end{array}\right\} = 12.$$

Wenn man in diesem Resultat das Gewicht des fixen Rückstandes mit dem der verflüchtigten Substanzen vergleicht, so wird man haben 8,264 : 3,736 : : 1394,5 : 630.

Man sieht einerseits, dass diese Analyse um 0,01 mit dem Product der Einäscherung an der Luft übereinstimmt, und anderseits, dass das durch den Kohlenstoff ausgedrückte Verhältniss der Essigsäure nur 609 für 1394,5 Bleioxyd betragen würde; es war also ein Verlust von 34 auf 643 oder ohngefähr 5 pCt., was noch gut mit der Beobachtung der sauren Reaction der in der Leere verflüchtigten Producte übereinstimmt; endlich muss der schwache Ueberschuss von Wasser (21 auf 630) von drei Ursachen abhängen: die Bildung einer äusserst geringen Menge dreifach basisch essigsaurem Salz mit 1 At. Wasser, das Vorhandenseyn eines kleinen Verhältnisses neutralen, noch nicht seines Wassers beraubten Salzes

und vielleicht der geringe Ueberschuss an Wasserstoff, welchen die Analyse gewöhnlich liefert.

Erscheinungen der Zersetzung des neutralen Salzes durch Ammoniak.

Nach dem Verhältniss der Temperatur und der Verfahrungsweise können die Resultate der Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds durch Ammoniak sehr verschieden seyn; wir beschreiben besonders die Methoden, durch welche man vermittelst dieses Agens, das dreifach basische Salz, das Oxydhydrat und das wasserfreie Oxyd, alle drei im krystallisirten Zustande, erhält.

Wenn man unter Umschütteln tropfenweise Ammoniak in eine bei 22° gesättigte, und mit 2 Volumen Wasser verdünnte Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd giesst, so erzeugt jeder Zusatz zwei Aequivalente essigsaures Ammoniak und ein Aequivalent dreifach basisches essigsaures Bleioxyd, allein alles bleibt aufgelöst.

Man kann selbst das Verhältniss des Ammoniaks, um die Umwandlung in die beiden neuen essigsauren Salze vollkommen zu bewirken, bis zu dem Puncte überschreiten, wo die Flüssigkeit einen bemerklichen Geruch nach Ammoniak entwickelt, ohne dass sich etwas niederschlägt.

Nach 12 Stunden indessen geht in verschlossenen Gefässen und ohne Veränderung der Temperatur eine sehr langsame Krystallisation vor sich.

Wenn man auf folgende Weise verfährt, so kann man leicht diese Reaction beobachten.

Dreifach basisches Salz, als Krystalle unter Einfluss des Ammoniaks erhalten.

Man bringt 100 Volume Wasser zum Kochen, welches man, um alles Gas zu verjagen, 20 Minuten lang unterhält, fügt dann 100 Vol. einer bei 30° gesättigten Auflösung von neutralem essigsaurem Salz zu, und dann, wenn die Flüssigkeit 80° C zeigt, unter Umrühren 20 Vol. flüssiges, mit 100 Vol. Wasser von 70° verdünntes, Ammoniak; man setzt nun ruhig bei Seite und eine langsame Krystallisation setzt an den Wänden des Gefässes sehr feine, nadelförmige Prismen ab, die an verschiedenen Puncten Spitze an Spitze zusammenstossen, dann andere, welche an denselben Puncten convergiren. Man bemerkt eine wachsende Zahl von schönen, weissen atlasartigen Strahlenbüscheln.

Wenn man unter übrigens gleichen Umständen das Verhältniss des Wassers vermindert oder vermehrt, so kann die Krystallisation sehr verlangsamt oder beschleunigt werden; daher wird die bei + 20° gesättigte Auflösung von neutralem essigsaurem Salz selbst in der Kälte, wie wir anführten, und bei gleicher Temperatur der äusseren Luft erst nach einigen Stunden anfangen Krystalle abzusetzen, deren Zahl sich während mehreren Tagen vermehrt.

Wenn man das Ammoniak in der Kälte zu der nämlichen gesättigten Auflösung des neutralen essigsauren Salzes bringt, ohne jedoch Wasser zuzusetzen, so bildet sich im Augenblick ein reichlicher Niederschlag, der weiss, undurchsichtig und amorph erscheint; allein unter dem Mikroscop erkennt man, dass er wirklich aus prismatischen, verlängerten und durchsichtigen Krystallen besteht; fügt man alsdann ein Volum Wasser zu, erhitzt

zum Kochen und lässt ruhig erkalten, so erhält man noch die Krystallisation in atlasartigen, dem blossen Auge sichtbaren Büscheln.

Zusammensetzung des dreifach basischen krystallisirten essigsauren Salzes.

Die durch langsame oder rasche Krystallisation erhaltenen Producte werden mit aller nöthigen Vorsicht gewaschen, um ihre Veränderung durch Kohlensäure zu verhindern; gut abgetropft und zwischen Filtrirpapier gepresst, enthalten sie alsdann kein essigsaures Ammoniak mehr, da Kali in grossem Ueberschuss keine Spuren dieser flüchtigen Base entwickelt.

Nach 12stündiger Austrocknung im leeren Raume bei 15° gaben sie bei der Einäscherung, durch Salpetersäure vervollständigt, die folgenden Resultate: 3 Decigr. hinterliessen 250 Milligr. Rückstand, woraus man erhält: 255 : 45 : : 4183,5 : 738 und die theoretische Zusammensetzung $= 3Pb\ O,\ C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$; bei weiterer Untersuchung unter dem Mikroscope, nachdem sie 48 Stunden in der trockenen Leere geblieben waren, konnte man keine Effloreszens bemerken; die Prismen hatten ihre Form und ihre Durchsichtigkeit behalten.

Die Flüssigkeiten, in welchen die Krystallisation dieses essigsauren Salzes statt gefunden hatte, enthielten noch eine beträchtliche Menge davon; ein Theil wurde wirklich davon getrennt durch einfache Verminderung der auflösenden Kraft mittelst Alkohol oder Holzgeist, die in gleichem Volum zu diesen Auflösungen gesetzt wurden; das dreifach basische essigsaure Bleioxyd setzte sich noch in nadelförmigen, mehr oder weniger feinen

oder mikroscopischen Prismen ab; gut gereinigt und getrocknet besass es überdiess dieselbe Zusammensetzung.

Bis jetzt hatte man das dreifach basische essigsaure Bleioxyd als wasserfrei und unkrystallisirbar, oder in undurchsichtigen Tafeln krystallisirbar betrachtet; es war demnach wichtig, um meinen Beobachtungen einigen Werth zu geben, die Ursache der so beträchtlichen Verschiedenheiten und die Mittel zu untersuchen, um die neuen Krystallisationen wieder zu erzeugen, indem man weniger von den bis jetzt befolgten Wegen abwich.

Identität der Form und Zusammensetzung des vermittelst Ammoniak und direct dargestellten dreifach basischen essigsauren Salzes.

Ich bereitete zu dem Ende reines dreifach basisches essigsaures Salz durch Behandeln von einem Theil neutralem krystallisirtem Salz mit 1,5 aus kohlensaurem Bleioxyd dargestellten Bleioxyd und 10 Th. Wasser; die Einwirkung wurde durch halbständiges Kochen begünstigt, und die Flüssigkeit filtrirt, als sie im Begriff war, undurchsichtige krystallinische Häutchen zu geben. Beim Erkalten setzte sich indess nach 2 Tagen nichts ab; man bemerkte einige weisse undurchsichtige Puncte, die das Ansehen kleiner, rundlicher, unregelmässiger Concretionen hatten, unter dem Mikroscope untersucht zeigten sich nadelförmige durchsichtige Prismen, welche ein constantes Kennzeichen des krystallisirten dreifach basischen essigsauren Salzes sind.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde in trockener, von Kohlensäure befreiter Luft und ein anderer im leeren Raume aufbewahrt, sie lieferten undurchsichtige Lamellen ohne bestimmte Formen und ämorphe Concretionen;

aber mittelst des Mikroscops unterschied man deutlich die nadelförmige Krystallisation dieses Salzes.

Ein Zusatz von einem halben Volum Alkohol oder Holzgeist bedingte (langsam, besonders letzterer) dieselbe Krystallisation und Anhäufung von feinen Prismen in mit der Loupe oder dem unbewaffneten Auge sichtbaren warzenförmigen Büscheln.

Mehrere Analysen dieser verschieden erscheinenden Formen des dreifach basischen essigsauren Salzes gaben dieselben Resultate. Es war immer die durch $3PbO, C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Es bleibt noch übrig, die so leicht vor sich gehende Bildung der Krystalle in schönen, seidenartigen Büscheln, durch Zersetzung des neutralen Salzes vermittelst Ammoniak, zu erklären: zwei Ursachen können hierbei mitwirken, einerseits könnte man eine stufenweise Einwirkung annehmen, die, indem sie das dreifach basische Salz langsam erzeugt, seine Theilchen und seine Krystalle leicht und symmetrisch absetzen lässt; wir haben auch in der That gesehen, dass diese Ablagerung selbst in der Kälte statt fand. Allein es könnte auch seyn, dass bei der in der Wärme noch reichlicher erhaltenen Krystallisation das gebildete essigsaure Ammoniak gleichzeitig mitwirkt, indem es die auflösende Kraft des Wassers vermehrt.

Die Wirkung des essigsauren Ammoniaks auf dreifach basisches essigsaures Bleioxyd vermehrt dessen Löslichkeit und Beständigkeit.

Ein einfacher Versuch beweist diess: Man behandelte in der Wärme dreifach basisches Salz mit Wasser, das essigsaures Ammoniak in dem Verhältniss von 2 Atomen

des letzteren auf 1 Atom des ersteren enthielt, und nach Erkalten erhielt man die Büschel der strahlenförmigen Prismen. Diess ist ein neuer Beweis der Identität des nach beiden Methoden erhaltenen Salzes. Hier bestätigt sich noch, dass das essigsaure Ammoniak nur als Auflösungsmittel wirkt, denn die gut gewaschenen Krystalle hielten keine bemerkbaren Spuren davon zurück. Das nämliche Salz vermehrt durch seine Gegenwart die Stabilität des dreifach basischen Salzes, denn ein Ueberschuss von 1 Atom Ammoniak zersetzt es nicht, während ein um die Hälfte geringeres Verhältniss augenblicklich in der gesättigten Auflösung desselben Salzes einen reichlichen Niederschlag erzeugt, wenn es von essigsaurem Ammoniak frei ist.

Löslichkeit des dreifach basischen Salzes in verdünntem Alkohol und Holzgeist; es ist unlöslich in Alkohol.

Holzgeist und Alkohol lösen das reine dreifach basische essigsaure Bleioxyd in um so grösserem Verhältniss, je verdünnter sie mit Wasser sind; man versicherte sich davon sowohl mittelst Dextrin und Ammoniak, als auch durch einen Strom von Kohlensäure. Holzgeist in der Wärme mit diesem Salz in Berührung gebracht, löst es noch auf; dann filtrirt und mit einem Volum Wasser verdünnt wird er durch obige Reagentien präcipitirt, die bei Alkohol unter gleichen Umständen nichts Bemerliches zeigten.

Löslichkeit in Wasser.

100 Theile reines Wasser von 100° lösen 18 Theile dreifach basisches Salz auf; beim Erkalten scheiden sich nur langsam Spuren davon ab.

Krystallisirtes Bleioxydhydrat.

Wir haben angeführt, dass man durch Zersetzung des neutralen essigsauren Salzes mit Ammoniak krystallisirtes Bleioxydhydrat erhalten könne, anstatt dem dreifach basischen essigsauren Salze: in der That, wenn man kalt die Auflösung des neutralen oder des dreifach basischen essigsauren Bleioxyds in einem grossen Ueberschuss von reinem, flüssigen Ammoniak giesst, so bringt jeder Zusatz einen weissen, undurchsichtigen, pulverförmigen Niederschlag hervor.

Unter dem Mikroscope betrachtet besteht er gänzlich aus farblosen, durchsichtigen, sternförmigen Krystallen (kurze vierseitige Prismen, begrenzt von 4seitigen Pyramiden und rechten Winkeln); man unterschied ihre Begrenzungslinien und ihre Dimensionen von einer Spitze zur andern betrugen $^1/_{300}$ bis $^1/_{100}$ Millimeter; diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Abtropfen bei Abschluss der Luft, bei + 15° und leerem Raum 24 Stunden lang getrocknet.

In einer verschlossenen Röhre geglüht entwickelten sie Wasser ohne saure Reaction und nehmen die verschiedenen Färbungen des wasserfreien Oxyds, zwischen gelb und orange an. Dieser in Essigsäure vollkommen lösliche Rückstand enthielt dennoch keine Spur von Kohle oder metallischem Blei. 756 Milligr. verloren 20 Milligr. Wasser, der Rückstand wog 736; 736 : 20 = 4183 : 113,60; ihre Zusammensetzung entspricht also 3 Atomen Bleioxyd auf 1 Aequivalent oder 2 Atomen Wasser, und sie wird durch 3 PbO, H_2 O ausgedrückt [1]).

---

[1]) Man muss hauptsächlich die Kohlensäure der Luft vermeiden, denn 0,01 verändert bedeutend diese Verhältnisse.

Der unter dem Mikroscop untersuchte Glührückstand zeigte dieselben Krystalle, allein sie hatten ihre Durchsichtigkeit und die Deutlichkeit ihrer Umrisse verloren. Behandelt man das dreifach basische Salz auf gleiche Weise kalt mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, so erhält man das nämliche Oxydhydrat, aber in kürzeren Sternen, die unter dem Mikroscop als durch Vereinigung von 4 Octaedern gebildet erscheinen.

Gleichzeitige Bereitung der Krystalle des Oxydhydrats und des wasserfreien Oxyds.

Man kann zu gleicher Zeit Krystalle von wasserfreiem Oxyd und Oxydhydrat erhalten, wenn man in der Wärme einen Ueberschuss von Ammoniak auf das neutrale essigsaure Bleioxyd einwirken lässt. — In der That, wenn man zu 100 Volumen kochenden Wasser 4 Volum einer bei + 30° gesättigten Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd setzt und dann das Ganze mit 45 Volum Ammoniak von 20° mischt, so beginnt nach einer halben Minute in der Flüssigkeit ein Regen von sehr dünnen Lamellen von glänzend weissgelblichem Reflex und bald gruppiren sich ähnliche Lamellen in strahlenförmigen Büscheln von gemeinschaftlichem Mittelpunkte, welche bei ihrer Berührung mit den Gefässrändern ein strahliges Moirée von lebhaftem Glanze darbieten.

In derselben Zeit, wo diese sonderbare Krystallisation, auf die wir wieder zurückkommen, statt findet, sieht man kleine weisse körnige Körper niederfallen, die sich dann unter sich in geraden oder gekrümmten linienförmigen Reihen vereinigen; dem blossen Auge erscheinen sie krystallinisch und unter dem Mikroscop haben sie die

Form von kurzen rectangulären Prismen von vierseitigen Pyramiden begrenzt. Diese kleinen Prismen sind oft in rechten Winkeln vereinigt.

Beim Glühen zeigen sie dieselben Erscheinungen wie die weissen, kleineren, in der Kälte erhaltenen Krystalle, ihre Zusammensetzung wird genau durch die Formel $Pb_3\ O + H_2\ O$ ausgedrückt. Das weiss krystallisirte Bleioxydhydrat hält demnach sein Atom Wasser stärker zurück, als das neutrale essigsaure Salz.

Die wie oben angeführt erhaltenen glänzenden Lamellen können durch Schlemmen von den Krystallen des reinen Hydrats getrennt werden, da ihre Gestalt ihre Ablagerung verlangsamt; auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst, dann 12 Stunden lang im leeren Raume getrocknet, behalten sie ihre gelbliche silberfarbige Schattirung mit einem schwachen grünlichen Reflex und den metallischen Glanz, unter dem Mikroscope sind sie so durchsichtig, dass man sehr gut die einen durch die andern unterscheiden kann, selbst zu sechs aufeinander gelagert; ihre Bruchflächen sind gerade, eckig und deutlich; ganz sind sie durch spitze und stumpfe Winkel, die die Seiten eines Parallelogrammes bilden, begränzt.

In einer Glasröhre erhitzt lassen sie nichts fahren, wenn diess nicht bisweilen eine unbedeutende Menge von eingeschlossenem Wasser ist, welches eine deutliche Decrepitation hervorbringt; das Glühen verändert ihre Farbe in orangegelb, welches beim Erkalten etwas blass wird; es bildet sich dabei weder Kohle noch Gas oder metallisches Blei; die Durchsichtigkeit der Krystalle erhält sich eben so wie ihre Löslichkeit in Essigsäure und in der Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd; durch Wasserstoff reducirt lieferten 13,4 Mgr., 10,04

Milligr. Metall, was für 1395 : 1295 entspricht; ihre Zusammensetzung ist demnach evident, die des wasserfreien Oxyds = PbO.

Wasserfreies Oxyd allein und krystallisirt erhalten.

Es scheint mir gewiss, dass die Temperaturerhöhung die Ursache der Abscheidung des Oxyds im wasserfreien Zustande ist, weil die kalte Zersetzung sowohl des neutralen als auch des dreifach basischen essigsauren Salzes mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak das Hydrat allein liefert, und man kann annehmen, dass bei der gleichzeitigen Bereitung der beiden Oxyde die weniger erhitzten Theile der Flüssigkeit im Augenblicke des Mischens Oxydhydrat erzeugen.

Ich versuchte nun das wasserfreie Oxyd isolirt zu erhalten, indem ich seine Abscheidung bei einer höheren Temperatur bewerkstelligte. Ich wählte das dreifach basische essigsaure Salz, weil es weniger Ammoniak erfordert.

100 Volumina der gesättigten Auflösung des dreifach basischen Salzes wurden mit 50 Volum Wasser gemischt und alles zum Kochen gebracht; anderseits wurden 50 Vol. Wasser auf 80° erhitzt, dann mit 8 Vol. Ammoniak gemischt, und beide Gemische in dem ersten Gefässe, welches in ein 100° heisses Wasserbad getaucht war, vereinigt.

Nach einer Minute sah man einige glänzende Lamellen sich an den Wänden und der Oberfläche der Auflösung gruppiren; in weniger als einer halben Stunde bildete sich eine Krysallisation von gelber, etwas dunklerer Farbe, als das vorhergehende bei niederer Temperatur erhaltene

Oxyd; es waren zahlreiche den Wänden adhärirende, metallisch glänzende Strahlenbüschel, aus länglichen, mit ihren Spitzen nach einem gemeinschaftlichen Centrum convergirenden Lamellen bestehend; es befanden sich keine Krystalle von Oxydhydrat dabei; man wird finden, dass sich dieser artige Versuch der Krystallisation des wasserfreien Oxyds in einer Vorlesung eben so leicht vornehmen lässt, als die Krystallisation des dreifach basischen Salzes und auf eine deutlichere und schnellere Weise als die meisten der bekannten Krystallisationen.

Nach dem bei der Darstellung des wasserfreien krystallisirten Oxyds erhaltenen Erfolg, unternahm ich es, das Oxydhydrat zu bereiten in Gestalt von voluminöseren, deutlicheren und mehr isolirten Krystallen, die dem unbewaffneten Auge sichtbar waren, so dass ein Theil davon sich in mikroscopischen Dimensionen darbot, wenn man einen Tropfen dreifach basisches essigsaures Bleioxyd in dem 10fachen Volum Ammoniak, mit 2 Vol. Wasser verdünnt, unter dem Mikroscope zersetzt.

Es schien mir hierzu zweckmässig, die Energie des zersetzenden Agens zu verringern, um die Einwirkung zu verlangsamen und den Theilchen Zeit zu lassen, sich regelmässiger nebeneinander zu lagern und eben desswegen jede Erschütterung und jede rasche Temperaturveränderung zu vermeiden.

120 Cub. Cent. einer gesättigten Auflösung von dreifach basischem essigsaurem Bleioxyd wurden mit 60 Th. Wasser vermischt, das vorher eine halbe Stunde gekocht hatte. Anderseits wurden 4 Cub. Cent. Ammoniak mit 60 Cub.-Cent. ausgekochtem Wasser von 30° verdünnt. beide Flüssigkeiten wurden in dem ersten Gefässe, das in einem Wasserbade von 30° stand, bei einer Tempe-

ratur von + 28° vereinigt, einen Augenblick geschüttelt, und sich selbst überlassen.

Die Auflösung behielt ihre Durchsichtigkeit während der ganzen Dauer der Einwirkung und diese kündigte sich erst nach einer Stunde durch den Absatz einiger Krystalle an, die nach und nach an Zahl und Umfang zunahmen. Nach 12 Stunden war besonders ihre lichtbrechende Kraft auffallend, welche erlaubte, sie sowohl im Sonnenlicht als auch noch im Kerzenlicht in den farbigen Strahlen des Spectrums spielen zu machen. 48 Stunden nachher waren diese Eigenschaften noch deutlicher. Unter einer schwachen Vergrösserung des Mikroscops untersucht besassen sie die Gestalten regelmässiger Octaeder, welche gegen die Wände des Gefässes hin abgestumpft waren, ohne alle sternartige Anhäufung und ohne *alle* gerade isolirte oder kreuzweise verbundenen Prismen.

Obschon diese verschiedenen Gestalten bestimmt aus den nämlichen, isolirt erhaltenen Krystallen hervorgegangen zu seyn schienen, so könnte man doch glauben, dass das geringe Verhältniss Ammoniak, das in dem letzteren Versuch angewendet wurde, sechsfach basisches essigsaures Salz gebildet habe (einer der früheren Niederschläge hatte mir, vielleicht zufällig, dessen Zusammensetzung ergeben). Ich musste zur Analyse schreiten. [1])

Nach 24stündigem Austrocknen im leeren Raume bei 15° wurden sie in einer verschlossenen Röhre geglüht;

---

[1]) Die Flüssigkeit, aus der sich bei diesem letzteren Versuche das Oxydhydrat abgesetzt hatte, hielt unzersetztes dreifach basisches essigsaures Salz in Auflösung, den Zusatz von 2 Vol. wasserfreiem Alkohol schied es. grösstentheils langsam krystallisirt ab.

es entwickelte sich Wasser ohne saure Reaction; der während dem Glühen oranggelbe Rückstand wurde nach dem Erkalten rein gelb, er enthielt keine Spuren von metallischem Blei; das Gewicht war um 2 Milligr. auf 656 geringer als die der Formel $3PbO + H_2O$ entsprechende Qualität; man glaubte desshalb das Austrockenen im leeren Raum bei 100° wiederholen zu müssen; das Hydrat verlor diesesmal nur 0,001; was, bis auf 1 Tausendtel, ohne Zweifel von Spuren kohlensauren Salzes herrührend, die Zusammensetzung des dreifach basischen Hydrats wiederherstellt.

Neues essigsaures Bleioxyd-Doppelsalz aus $= 3PbO, C_4H_6O_3 + 3(PbO, C_4H_6O_3) + 2H_2O$ oder $= 3PbO, 2(C_4H_6O_3, H_2O)$.

Indem ich nach den vorstehenden Angaben die Zusammensetzung mehrerer käuflichen, reiner oder gemengter Producte und die Ursache gewisser Zufälligkeiten in ihrer Fabrikation auszumitteln suchte, erkannte ich, dass die den beiden essigsauren Salzen, dem neutralen und dreifach basischen, zugeschriebenen Kennzeichen ungenügend waren, um ihre Gegenwart und ihre Verhältnisse in Flüssigkeiten darzuthun, in denen sie vorhanden sind; ich vermuthete und entdeckte ein neues essigsaures Bleioxyd, das ich willkührlich wieder darstellte und welches mehrere scheinbare Anomalien aufklärt.

Folgendes sind die Zusammensetzung, die Kennzeichen, die Bereitung dieses Productes und die Hauptschlüsse, welche man aus seiner Bildung unter gewissen Umständen ziehen kann.

Es enthält 3 Atome neutrales und 1 Atom dreifach basisches Salz + 2 At. Wasser, oder 2 At. neutrales

Salz + 1 At. Bleioxyd. — Man unterscheidet es von dem neutralen und dem dreifach basischen Salze durch seine eigenthümliche Krystallisation in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen, die bei langsamer Bildung sich überlagern und in strahligen Warzen gruppiren und an den Wänden der Gefässe ein weiss glänzendes moirirtes Ansehen darbieten. Es krystallisirt sehr reichlich, so dass es beim Erkalten zu einer Masse wird, während das dreifach basische Salz kaum bei einer Temperaturerniedrigung von 100 auf 20° krystallisirt.

Die Löslichkeit des neuen essigsauren Bleioxyds in Wasser und Alkohol ist viel grösser als die der beiden anderen essigsauren Salze, bezüglich auf die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen wasserfreien Salzes. Es reagirt alkalisch, ist beständiger als das neutrale, aber weniger beständig als das dreifach basische Salz. In gesättigter wässerigter Auflösung kann es jedes der beiden anderen Salze auflösen und eine syrupartige Beschaffenheit annehmen, welche aldann jede Krystallisation verlangsamt oder auch verhindert.

Ein gleiches Volum wasserfreier Alkohol schlägt seine Auflösung nicht nieder, während diess in den Auflösungen der beiden anderen Salze der Fall ist. Beim Erhitzen gerathen die Krystalle in feurigen Fluss, während das neutrale krystallisirte Salz 2 Schmelzungen erleidet und das dreifach basische Salz gar nicht schmilzt; im leeren Raume verliert es nichts von seiner Säure, während das neutrale Salz einen Antheil davon beim Effloresciren abgiebt. Kohlensäure zersetzt es und verwandelt es gänzlich in neutrales essigsaures Bleioxyd. Dagegen kann es wasserleeres Bleioxyd oder Bleioxydhydrat auflösen und sich vollständig in dreifach basisches Salz umwandeln. Durch Zusatz von Ammoniak liefert das neue essigsaure

Bleioxyd nach den Verhältnissen und der Temperatur willkührlich dreifach basisches Salz, wodurch es sich noch von diesem unterscheidet, oder wasserfreies Oxyd oder endlich krystallisirtes Oxydhydrat.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung des neuen essigsauren Salzes besteht darin, eine Auflösung von einem Atomgewicht dreifach basischen Salz lebhaft einzudampfen und dann 3 Atome neutrales essigsaures Salz nach und nach zuzusetzen. Bei jedem Zusatz der Krystalle dieses letzteren bemerkt man, dass die flockigen Haufwerke der nadelförmigen Prismen des dreifach basischen Salzes, welche die Flüssigkeit trüben und Stossen verursachen, bis zu dem Momente verschwinden, wo in Folge der Verdampfung eine neue Präcipitation des überschüssigen dreifach basischen Salzes sich zeigt und durch dasselbe Mittel verschwindet. Wenn das Volum der gesammten Auflösung $^1/_5$ des ursprünglichen Volums der dreifach basischen Auflösung beträgt, so überlässt man das Ganze in verschlossenen Gefässen 3 oder 4 Tage lang sich selbst; die nach dem Erkalten begonnene Krystallisation schreitet vor und lässt eine syrupartige Mutterlauge zurück.

Man presst die Krystalle nach dem Abtropfen zwischen Filtrirpapier und trocknet sie im leeren Raume bei 100°.

Die Existenz des neuen essigsauren Salzes erklärt sehr gut, dass mehrere Chemiker angeben konnten, das basisch essigsaure Bleioxyd sey beständiger, als das neutrale, während andere das Gegentheil zeigten. Die ersteren hatten die Löslichkeit des neuen essigsauren Salzes oder seiner Gemische beobachtet, und die anderen hatten mit dem dreifach basischen Salze gearbeitet. Man begreift selbst, warum das neutrale Salz, indem es einen Theil

seines Wassers und seiner Säure verliert, an der Luft efflorescirt, eine alkalische Reaction annimmt, Kohlensäure anzieht, und sich nach und nach in das neue essigsaure Bleioxyd-Doppelsalz und dann in kohlensaures Bleioxyd umwandelt.

Diese Veränderung, deren erster Theil selbst im leeren Raum und in von Kohlensäure befreiter Luft vor sich geht, liefert den Schlüssel zu der Schwierigkeit, eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu erhalten, die nicht durch Kohlensäure niedergeschlagen wird. Es ist endlich die Bildung des neuen essigsauren Bleioxyd-Doppelsalzes durch freiwillige Entwickelung der Säure, welche in Bleizuckerfabriken die Mutterlaugen syrupartig macht und beträchtliche Verluste verursacht, wenn man nicht einen Ueberschuss an Essigsäure zusetzt. Man begreift in der That, dass das Verschwinden von einem Theile Säure ungefähr 20 Theile essigsaures Salz sehr schwer krystallisirbar macht. Das einzige Mittel, diese Verluste zu vermeiden oder sehr zu vermindern, besteht darin, das neutrale essigsaure Bleioxyd in verschlossenen Gefässen zu behandeln, zu krystallisiren und aufzubewahren.

Zusammensetzung des neuen essigsauren Bleioxyds.

Vier Analysen durch Verbrennung an der Luft gaben nach unter sich wenig verschiedenen Resultaten das mittlere Verhältniss von Oxyd zur verbrannten Substanz = 74, 8 : 25, 2.

Zwei Elementaranalysen gaben zwischen dem Kohlenstoff und Wasser das Verhältniss = 17, 15 : 20, 95.

Beide Versuche stimmen mit der Verbindung von 1 At. dreifach basischen Salz, 3 Atomen neutralem Salz und 2 Atomen Wasser überein, woraus man sieht, dass die Basis 3 Atome, die Säure 2 und das Waser 1 At. ausmacht. Diese theoretische Zusammensetzung giebt in der That zwischen dem Oxyd und der durch Verbrennung verflüchtigten Materie das Verhältniss von 74,9 : 25,1 und zwischen dem Kohlenstoff und Wasser das Verhältniss von 122,4 : 15,73 oder 171,5 : 21,7.

Die Formel dieses essigsauren Bleioxyds entspricht noch einem intermediären Salze, zwischen dem neutralen und dem dreifach basischen, oder wenn man das Wasser als die Rolle der Basis spielend betrachtet, so würde es ein zweifach basisches Salz seyn.

Das in heissem wenig verdünntem Alkohol aufgelöste neue essigsaure Bleioxyd krystallisirt beim Erkalten in derselben Form von sechsseitigen Blättchen, die deutlicher ausgebildet und leichter vollkommen deutlich und isolirt zu erhalten sind als aus Wasser.

Da ich versuchen wollte, diesem Salze die 2 Atome Wasser zu entziehen, brachte ich es in einer Röhre mit wasserfreiem Alkohol in Berührung; einige Augenblicke gekocht, löste sich eine beträchtliche Quantität davon und die kochend abgegossene Flüssigkeit setzte beim Erkalten einen weissen Niederschlag ab, der mir krystallinisch zu seyn schien.

Unter dem Mikroscope untersucht bestand er in der That aus durchsichtigen Lamellen, deren beide Winkel durch gekrümmte Seiten gebildet waren.

Zur Bestätigung, ob diese Form zum Theil von der Heftigkeit der Krystallbildung abhinge, genügte es, die Krystallisation sehr zu vermindern. Ich kochte zu dem Ende 100 C. C. wasserfreien Alkohol mit einem Ueber-

schuss des Salzes, und filtrirte kochend, indem ich die Flüssigkeit in einem in 6 Decilitr. Wasser von 70° getauchten Gefässe auffing; nach der Filtration wurde das Gefäss verschlossen und in Ruhe gelassen. Bald darauf und während dem Erkalten sah man sehr dünne, glänzende, durchsichtige Lamellen sich in der Auflösung absetzen und an den Wänden und dem Boden des Gefässes gruppiren; ihre Gestalt war sechsseitig und ihre Gruppirungsweise schien, verglichen mit der Krystallisation aus Wasser, etwas verschieden zu seyn. Gesammelt und zweimal im leeren Raume getrocknet und dann an der Luft geglüht, kamen sie in Fluss und hinterliessen als Rückstand das Aequivalent von 0,255 Bleioxyd. Die Krystalle hatten also dieselbe Zusammensetzung, wie die aus Wasser erhaltenen.

Elementaranalyse des dreifach basischen Salzes.

Nachdem es bei einer Temperatur von 100° unter der Glocke der Luftpumpe 2 Tage lang geblieben war, gab die Elementaranalyse folgende Resultate:

1,05 Grm. Substanz geben:

Kohlensäure . . . 0,243

Wasser . . . . . . 0,093. Hieraus erhält man:

Kohlenstoff . . . 0,0672			
Wasserstoff . . . 0,0104	= 0,1602		= 1,06.
Sauerstoff 0,0826			
Bleioxyd	= 0,89		

89 : 16 = 4183 : 752; was die Formel

$$3PbO, C_4 H_6 O_3 H_2 O \text{ liefert.}$$

Wenn man von dem durch den Versuch gefundenen Kohlenstoff das Verhältniss der Essigsäure und des Was-

sers ableitet, indem man von der Zusammensetzung von einem Atom eines jeden dieser beiden Körper ausgeht,

$$\left.\begin{array}{l} C_4 = 306 \\ H_6 = 37 \\ O_3 = 300 \\ H_2\,O = 112 \end{array}\right\} = 755,$$

so wird man haben: 306 : 755 = 0,0672 : 0,16, was die Formel dieses wasserhaltigen dreifach basischen essigsauren Salzes bestätigt, indem es beweist, dass die verbrannten und verflüchtigten Producte 1 At. Wasser plus 1 At. Säure betragen.

Zweiter Versuch über die Efflorescens des neutralen essigsauren Bleioxyds in der Kälte.

Das neutrale krystallisirte essigsaure Bleioxyd einen Monat lang in dem trockenen leeren Raum bei + 10 bis 12° gelassen, gab bei der Einäscherung:

Angewandte Substanz 1 Grm.

1ter Rückstand = PbO + Pb = 0,6585,

2ter „ = Pb = 0,426,

woraus man ersieht, dass das Oxyd sich verhielt zur organischen Materie wie 1394,5 : 636. Es scheint demnach evident, dass unter diesen Umständen nur ein kleiner Theil der Säure sich entwickeln kann, und dass das so entzogene Verhältniss auch von der Temperatur abhängen kann, während alles Krystallisationswasser durch dieses Mittel ausgetrieben wird.

Ueber die Wirkung der Wärme auf die Citronensäure;

von *Robiquet.*

Das chemische Studium der organischen Säuren wird jeden Tag interessanter, und in dem Maasse als man sie tiefer ergründet, erkennt man mehr die Unmöglichkeit, daraus die Eintheilung vorzuzeichnen, indem man auf alle das anwendet, was nur für einige davon wahr seyn würde. Die meisten Arten dieser zahlreichen Gruppen bieten so hervorstechende Eigenthümlichkeiten dar, dass man sich gleichsam in der Nothwendigkeit befindet, eine jede von ihnen ausser der Reihe zu setzen und eine besondere Klasse daraus zu machen. Hierher gehören die Klee-, Wein-, Aepfel-, Essig-, Gallus-, hauptsächlich aber die Citronensäure, welche so sonderbare Anomalien zeigt, dass man, je mehr sie studirt wird, desto mehr die Nothwendigkeit einsieht, sie noch mehr zu studiren. Man kann sich in der That von der Gesammtheit der Thatsachen, welche sie darbietet, keine Rechenschaft ablegen, und man ist noch auf Muthmassungen über ihre wahre Zusammensetzung beschränkt, obschon man wohl weiss, dass sie aus einer gleichen Anzahl Atome Sauerstoff, Wasserstoff uud Kohlenstoff besteht. Man ist aber in Ungewissheit, ob jedes Atom aus 3, 4, 5 oder 6 Atomen von jedem ihrer Elemente zusammengesetzt ist. Was besonders eine klare Idee über ihre wahre Natur erschwert, ist ihr Verhalten gegen das Wasser, welches sie in ihre Zusammensetzung aufnimmt; in mehreren ihrer Verbindungen enthält sie die Atome des Wassers in Bruchzah-

len, und sie ist die einzige, welche eine solche Anomalie zeigt.

Man weiss nach den Untersuchungen von Lassaigne, Boullay und Dumas, dass man bei Destillation der Citronensäure in mässiger Wärme ein stark mit Brenzcitronensäure beladenes Wasser erhält, und nach Boullay eine spirituöse Flüssigkeit und ein schwach bernsteinfarbiges Oel, das den unteren Theil des gesammten Productes einnimmt, und welches sich mit der Zeit in Wasser auflöst und durch blosses Verdampfen Brenzsäure liefert. Baup hat neuerdings die Existenz einer zweiten Brenzcitronensäure angekündigt[1]), und Berzelius spricht in seinem letzten Jahresberichte von einer von Dahlström entdeckten Brenzcitronensäure. Man weiss fast nichts über die wahre Natur der anderen Producte, und noch weniger unter welchen Einflüssen sie sich bilden.

Um die verschiedenen Producte, die dabei auftreten, einzeln zu untersuchen, und damit keines mir entgehen könne, brachte ich an einen gewöhnlichen Destillirapparat eine Röhre mit doppelter Krümmung an, deren grösserer Schenkel in eine Auflösung von Aetzkali tauchte; eine andere ähnliche Röhre verband diese Flasche mit einem passenden langen, in eine Kältemischung gestellten Cylinder; endlich war an diesen Cylinder noch eine Röhre angebracht, die die Gasarten unter eine Glocke leitete. Ein 100theiliges Thermometer tauchte mitten in die Masse der Cytronensäure. Um die Condensation der Dämpfe in dem oberen Theil des Retortenbruches und ihr Zurückfliessen zu verhindern, wodurch immer heftigere

1) Ann. d. Pharm. XIX, 29.

und weniger deutliche Zersetzungen bedingt werden, wurde eine Art von Helm, in Gestalt eines Drathkorbes, angebracht, worauf einige glühende Kohlen gelegt wurden.

Die angewendete Citronensäure war in grossen Blättern krystallisirt; sie wurde vorher getrocknet und gepulvert. Bei 150° gerieth sie ins Schmelzen, wobei man Sorge trug, einige Zeit in dieser Temperatur zu verharren. Die Destillation begann bald, es gieng eine vollkommen farblose, schwach opalisirende Flüssigkeit über. Anfänglich und gleichzeitig mit Kohlensäure entband sich ein in Kali unlösliches Gas, dessen bis jetzt niemand erwähnt hatte. Es war Kohlenoxydgas, dessen relatives Verhältniss nach und nach geringer wurde, und die Kohlensäure wurde mehr und mehr vorherrschend, bis nach einigen Stunden sich diese nur allein noch entwickelte.

Ein constanter Character dieses ersten Zeitpunctes der Destillation, wenn man sie im Oelbade vornimmt und die Temperatur auf 150° hält, ist die Sublimation von krystallinischen Nadeln, die sich oben in der Retorte festsetzen und mit der Zeit verschwinden. Es ist vielleicht die Dahlström'sche Säure, $C_4\ H_2\ O_3$, d. h. Citronensäure minus ein Atom Wasser. Es ist indess wahrscheinlich, dass die Säure von Dahlström durch die Modification entsteht, welche die Citronensäure durch die blosse Schmelzung bei 150° erleidet.

Wenn man mit 4—500 Gr. arbeitet, so geht diese Destillation mehrere Stunden lang mit einer wahrhaft erstaunenden Geschwindigkeit; man bemerkt weder Aufblähen noch Verkohlung; die Masse nimmt bloss eine olivengrüne Farbe an. So lange sich die wässerigen Dämpfe entwickeln, ist der Retortenhals ausserordentlich heiss und man muss die grösste Sorge für Abkühlung

der Vorlage tragen, wenn man nicht einen Theil des Productes verlieren will. Das Thermometer zeigt ziemlich lange 160°, dann steigt es nach und nach auf 175°, worauf die Destillation sehr rasch geht. Es erscheinen ölige Tröpfchen, die zuerst farblos sind, dann gelblich; bei 195° kommen sie reichlich und nur von einer sehr geringen Menge der wässerigen Producte begleitet. Gegen 210° geht nur diese ölartige Materie über, die erst bei ungefähr 240° eine Bernsteinfarbe annimmt und dann sehr gelb wird. Ungeachtet der hohen Temperatur der Retorte bleibt der übrige Theil der Retorte kalt. In dem Maasse als diese verschiedenen Erscheinungen auftreten, erhält der Rückstand mehr Consistenz und Färbung; bei 270° bläht er sich auf; sehr klare, farblose Streifen rinnen längs dem Retortenhals herab; treibt man aber die Operation noch weiter, so entwickeln sich reichliche russige Dämpfe und ein braunes empyreumatisches Oel condensirt sich. Das letzte Product, welches man endlich erhält, ist eine gelbe Substanz von weicher gleichsam fettartiger Consistenz. Bei diesem Verfahren entwickelten sich während der trockenen Destillation der Citronensäure keine bei — 15—20° condensirbare Gasarten. Ich vermuthete, dass die Schwierigkeit, die spirituöse Flüssigkeit von Boullay darzustellen und zu isoliren, ihrer grossen Flüchtigkeit zuzuschreiben sey, besonders da das inflammable Gas, das bei Anfang der Destillation auftrat, einen sehr angenehmen, gewürzhaften Geruch, wie Essigäther hatte, wenn man es nicht durch Kali streichen liess. Ich ersetzte nun in einem Apparat den Cylinder und die Gasröhre durch einen kleinen Heber, dessen kürzerer Schenkel mit seinem Ende den Boden der Vorlage berührte, während der andere in eine trockene Flasche reichte. Diese einfache Veränderung

erlaubte mir, nach Willkühr die flüssigen Destillationsproducte zu fractionniren, da die fortwährende und regelmässige Entbindung der Gasarten diese Producte nöthigte, sich im Verhältniss ihrer Condensation in der Vorlage in die Flasche zu ergiessen. Ich machte so 5 verschiedene Portionen, deren Dichtigkeit, Wasser = 1000, aufgeführt in derselben Ordnung wie sie aufgefangen wurden, folgende war: Nro. 1. = 1055,5, 2. = 1157,6. 3. = 1163,2. 4. = 1242,6. 5. = 1300. Die drei ersten rochen sehr angenehm nach Essigäther; ihre Acidität nahm mit ihrer Dichtigkeit zu; der deutlich saure Geschmack besass nichts weingeistiges und sie schienen eine blosse wässrige Auflösung der Pyrogensäure zu seyn, da man bei gelindem Verdampfen leicht eine weisse krystallinische Masse daraus erhielt. Das vierte Product bestand gänzlich aus der schon erwähnten ölartigen Flüssigkeit, von fast caustischem Geschmack wie ätherische Oele; in Wasser sank es zu Boden, löste sich endlich darin auf, und man erhielt beim Verdampfen dieser Auflösung Krystalle der Pyrogensäure.

Das fünfte Product ist consistenter und schwerer, von gelbgrünlicher Farbe, und es besitzt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende, nur in einem höheren Grade; oft wird es zu einer krystallinischen Masse, und wenn die Operation zu weit getrieben wurde, so enthält es bituminöses Oel, das seinen Geschmack und Geruch unangenehm macht.

Wenn die Destillation zu gehöriger Zeit abgebrochen wurde, so bildet der in der Retorte enthaltene Rückstand eine pechartige, durchsichtige Masse von dunkelhyacinthrother Farbe wie Aloë succotrina. Es ist eine Art von Bitumen, das bei höherer Temperatur ein braunes brenzliches Oel liefert, das durch blosse Rectification mit

Wasser sich in eine gelbe sehr geruchreiche Naphtha verwandelt. Bei noch höherer Temperatur bleibt in der Retorte nur eine voluminöse Kohle.

Was den Hauptgegenstand meiner Untersuchung betrifft, nämlich die Production der spirituösen Flüssigkeit von Boullay, so ist es evident, dass sie, da ihre Existenz nicht in Zweifel gezogen werden kann, nothwendig in der sogenannten wässerigen Flüssigkeit enthalten seyn muss, welche sich beim Beginn der Operation entbindet, da ich indess nicht die Brenzcitronensäure verlieren wollte, welche dieses Product enthielt, so destillirte ich im gewöhnlichen Wasserbade und erhielt in der erkälteten Vorlage eine ganz farblose, angenehm nach Essigäther riechende Flüssigkeit, von bitterem, nur schwach weingeistig scheinendem Geschmack und sehr unbedeutender Acidität. Ich sättigte die freie Säure mit Kalkhydrat und destillirte sie vorsichtig über Chlorcalcium. Das erhaltene Product war eine ätherische, entzündliche Flüssigkeit von bitterem und gewürzhaftem Geschmack nach Essigäther und Schlehenblüthe. Ueber Aetzkali u. Chlorcalcium rectificirt blieb ihr Siedepunct constant bei 58 — 59° und das spec. Gewicht wurde = 0,7975 bei 13° und 0,75 Barom. gefunden. Das Mittel von drei Analysen ist:

Kohlenstoff . .	62,20
Wasserstoff . .	10,33
Sauerstoff . . .	27,40

woraus man erhält:

$C_3\ H_6\ O =$

Kohlenstoff . .	229,32
Wasserstoff . .	37,43
Sauerstoff . . .	100,00
	336,75

oder

Kohlenstoff . .	62,5
Wasserstoff . .	10,2
Sauerstoff . . .	27,3
	100,0.

Es zeigen uns also die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit, dass sie mit dem Brenzessiggeist oder *Aceton* identisch ist.

Da die ölartig aussehende, oben erwähnte Flüssigkeit specifisch schwerer ist als die andern zugleich auftretenden Producte, so lässt sie sich leicht mittelst einer Pipette trennen. Ihre Farbe ist gelb oder grünlich gelb, je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wurde; der Geschmack sehr sauer und kaustisch wie die ätherischen Oele; die ersten Portionen, welche man erhält, sind beinahe geruchlos, allein gegen Ende der Destillation riecht sie wie Naphtha, weil sich zu dieser Zeit, wie schon erwähnt, eine Art Bitumen bildet, das bei der Destillation ein stark riechendes empyreumatisches Oel liefert. Ueberlässt man dieses ölartige Product in einer verstopften Flasche sich selbst, so setzen sich darin nach einigen Tagen Krystalle von gewöhnlicher Brenzcitronensäure ab, von der man oft mehrere Erndten erhalten kann; man bekömmt aber immer eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit, die weder mit der Zeit noch durch Temperaturerniedrigung Krystalle liefert. An freier Luft verwandelt sich indessen Alles in eine trockene Krystallmasse, wenn kein brenzliches Oel darin enthalten ist. Da ich diese reichlichere Krystallisation der freiwilligen Verdampfung zuschrieb, brachte ich eine Portion dieses ölartigen Productes in den leeren Raum über Schwefelsäure, aber selbst nach 8 Tagen hatte sich erst ein weissliches Häutchen gebildet und die ganze übrige Masse war noch flüssig. Nach erneuerter Schwe-

felsäure und weiterem Auspumpen während 5 — 6 Tagen blähte sich die Masse auf, wurde matt weiss, wie ein Kuchen von Pomeranzenblüthen aussehend. Beim Herausnehmen fiel diese scheinbar feste Masse zusammen und wurde zu einem ganz klaren Brei. Ich brachte diesen Brei nun in eine kleine tubulirte Retorte und erhitzte im Wasserbade einen Tag lang. Es gieng eine bemerkliche Portion einer sauren farblosen Flüssigkeit über und der Rückstand in der Retorte, statt trockener zu seyn als vorher, zeigte nur einige nadelförmige Krystalle in einem braunen ziemlich flüssigen Fluidum. Ich erhitzte nun von neuem auf gleiche Weise, nur wechselte ich die Vorlage. Das Destillat, welches vorher flüssig gewesen war, wurde nun nach einiger Zeit zu einer schön weissen Krystallmasse; die Krystalle, welche sich in der Retorte gebildet hatten, erhielten sich selbst in der Wärme. Sie wurden von der oben aufschwimmenden Portion getrennt und diese im Wasserbade noch etwas erwärmt, es destillirte aber nichts mehr über, auch setzten sich in der Retorte keine neuen Krystalle mehr ab. Leicht war nun zu erkennen, dass die ölartige Substanz, so wie man sie durch trockene Destillation der Citronensäure erhält, aus wenigstens zwei wohl unterschiedenen Producten besteht oder vielleicht aus einem und demselben in zwei verschiedenen Zuständen, da das eine flüchtig ist bei 100°, krystallisirbar ohne irgend eine Beihülfe, deutlich und angenehm sauer und unmittelbar in Wasser löslich; während das andere bei der nämlichen Temperatur fix ist, sehr flüssig, wenig oder nicht krystallisirbar bei gewöhnlicher Temperatur, aber zu einer blätterigen Masse werdend etwas unter Null, von caustischem Geschmack, der Einwirkung des Wassers lange

widerstehend, und in mehreren Eigenschaften den wesentlichen Oelen ähnlich.

Was mir am wahrscheinlichsten schien, nach der Annahme, wo es der nämliche Körper in zwei verschiedenen Zuständen seyn würde, war, dass der eine von beiden, von ölartigem Aussehen, wasserfrei wäre und dass der andere hinlänglich Wasser enthielte, um zu krystallisiren. Ich brachte das ölartige Product von neuem in den leeren Raum über Schwefelsäure, dann wog ich davon genau zwei Portionen, wovon die eine in trockene Luft, die andere in feuchte Luft gebracht wurde. Diese hatte nach 24 Stunden sehr bemerkbar ihr Gewicht vermehrt, und die Krystallisation war darin vor sich gegangen; die andere war dagegen etwas leichter geworden und hatte nichts an ihrer Fluidität verloren. Bei längerem Aufenthalt in der trockenen und der feuchten Luft wurden die Krystalle, die sich zuerst unter Einfluss der Feuchtigkeit gebildet hatten, wieder aufgelöst, das Gewicht nahm fortwährend zu, und ich musste, um wieder Krystalle zu erhalten, von neuem verdampfen. Die in trockener Luft gehaltene Portion bewährte immer ihren ursprünglichen Zustand.

Es wurde nun ein bestimmtes Gewicht des ölartigen Products (21,790 Gr.) in beinahe dem gleichen Volum Wasser aufgelöst, diese Auflösung über einer grossen Schale mit Schwefelsäure unter eine Glocke gesetzt. Die Verdampfung war langsam und die Krystallisation regelmässig. Nach einem weiteren sehr langen Austrocknen im leeren Raume fand man beim letzten Wägen eine Zunahme von 2,89 Gr., was 13,21 pCt. entspricht. Diess ist nun, bis auf einen kleinen Bruch, die Proportion Wasser, welche Baup in der krystallisirten Citricicsäure

annimmt; das nämliche behauptet er für die Brenzcitronensäure, die damit isomer ist.

Nach allen diesen Thatsachen könnte man die wahre Natur dieses sonderbaren Products als genügend festgestellt betrachten. Um indess jeden Beweis in dieser Beziehung zu führen, wäre eine genaue Analyse nothwendig. Da aber diese Analyse nur mit sehr kleinen Quantitäten ausgeführt werden kann, so wird es unerlässlich, diese Flüssigkeit von jeder fremdartigen Substanz zu befreien. Wir haben gesehen, wie man ihr das Wasser entziehen kann, sie enthält aber ausserdem immer eine mehr oder minder beträchtliche Quantität bituminösen Oels, je nachdem sie bei einem mehr oder weniger vorgeschrittenen Zeitpunct der Verdampfung aufgesammelt wurde. Eine Portion dieser Naphthaart verflüchtigt sich in der Wärme des Wasserbades mit dem Wassergehalte, der grössere Theil bleibt aber zurück; ich musste desshalb zur Destillation über freiem Feuer meine Zuflucht nehmen, mit der Vorsicht sie nicht zu weit zu treiben. Das so gereinigte Product schien homogen, denn sein Kochpunct hielt sich lange auf 150°. Es ist schwach gelb, schmeckt sehr ätzend, wirkt kaum auf trockenes Lackmuspapier, befeuchtetes röthet es aber sehr stark.

Die Elementaranalyse dieses Körpers bietet, wegen seiner Flüchtigkeit und der Leichtigkeit, mit welcher er Feuchtigkeit anzieht, einige Schwierigkeiten dar. Als mittleres Resultat von 3 Analysen erhielt ich:

Kohlenstoff . .	53,17
Wasserstoff . .	3,69
Sauerstoff . . .	43,14
	100,00.

Baup leitete von der Analyse des citricicsauren Silberoxyds folgende Zusammensetzung der wasserfreien Säure ab:

Kohlenstoff. .	53,572
Wasserstoff .	3,571
Sauerstoff. . .	42,857.

Diese Zahlen nähern sich den angeführten sehr, und er erhält daraus die Formel C_5 H_4 O_3, welche auch die der gewöhnlich damit isomeren Brenzcitronensäure ist.

Diess ist demnach ein neues, ziemlich seltenes Beispiel einer organischen Säure, welche bei alleiniger Einwirkung der Wärme vollkommen ihren Wassergehalt abgiebt, und was, ohne Zweifel bemerkenswerther ist, ist die sonderbare Metamorphose, welche diese Säure in ihrer physischen Beschaffenheit durch diese Modification erleidet. Man sieht sehr deutliche, durchsichtige Krystalle sich durch Austrocknen in eine ölartige Flüssigkeit umwandeln, welche bei 150° kocht, und sich wie ätherische Oele, mit denen sie mehrere äussere Merkmale gemein hat, verflüchtigen lässt; und umgekehrt kann diese ölartige Materie durch Absorption von Feuchtigkeit von Neuem fest werden und Krystalle liefern, die ihrerseits wieder in den ölartigen Zustand übergehen, wenn man sie denselben Einflüssen unterwirft. Dennoch kann man sicher seyn, dass bei diesem Wechsel von Wärme und Feuchtigkeit ein Theil dieser Producte sehr verändert wird; denn diese Reactionen sind wohl selten so deutlich und so scharf ausgedrückt, als man sie sich vorstellt, und niemals wird man organische Materien ungestraft einem langen Einfluss der Wärme und der Feuchtigkeit aussetzen, so gemässigt als sie auch seyn möchte. Diese Agentien üben immer eine mehr oder weniger zerstörende Wirkung aus, die mit der Zeit bemerkbar ist. Solche organische Körper, welche man z. B. bei einer gegebenen Temperatur für unveränderlich hält, erleiden gewiss bei längerer Dauer eine entschiedene Modification

und es giebt eine Menge Reactionen dieser Art, die nur Folge der Zeit sind.

Ich muss nun noch anführen, dass die sich beim Austrocknen im Wasserbade bildenden Krystalle durch Auflösung in Wasser eine regelmässige Form anzunehmen fähig sind, und dann besitzen sie alle Eigenschaften der von Baup beschriebenen Citricicsäure.

Die hier aufgeführten Thatsachen führen mich auf meine letzten Beobachtungen hinsichtlich der Gallussäure zurück. Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Zweifel über die Allgemeinheit des von Hrn. Pelouze für die Pyrogensäuren aufgestellten Gesetzes ausgesprochen. Ich wusste damals nicht, dass Hr. Fremy schon einen Beweis geliefert hatte, indem er zeigte, dass ein Gemenge von Kalk, mit Zucker oder Gummi oder Stärkmehl, der Einwirkung einer mässigen Wärme unterworfen, verschiedene Producte liefert bei gleichzeitiger Entwicklung von Wasser und Kohlensäure.

Berzelius betrachtet dieses Gesetz, in seinem letzten Jahresbericht, nur insofern als genügend bewiesen, als man bei niederen Temperaturen operirt; dass aber, von dem Moment, wo die Temperatur höher wird, die Reaction ganz anders werde, und dass eine zweite Zersetzung von einer anderen Natur anfange und gleichzeitig und unabhängig von der ersten vor sich gehe. Ich glaube weiter gehen und behaupten zu können, dass sich in vielen Fällen andere Producte als Wasser und Kohlensäure bilden, wenn man die organischen Säuren einer mässigen Wärme aussetzt. So habe ich gezeigt, dass sich beim Erhitzen der Gallussäure, selbst unter dem zur Erzeugung der Pyrogallussäure nothwendigen Grade, eine gerbstoffartige Materie bildet, und dass diese nämliche Bildung unter demselben Einflusse, wobei die Pyro-

gallussäure entsteht, sich fortsetzt. Gegenwärtig beweise ich noch, dass, wenn man zur Darstellung ihrer Pyrogensäuren Citronensäure destillirt, Wasser und Kohlensäure nicht die einzigen auftretenden Producte sind, sondern dass sich auch Kohlenoxydgas und Aceton bildet, und dass man, weit davon, diese anderen Producte als die Folge einer mehr vorgeschrittenen Zersetzung betrachten zu können, zugeben muss, dass sie die ersten sind, welche sich entwickeln. Es ist wahr, es bleibt noch zu entscheiden übrig, ob dieses Kohlenoxydgas und dieses Aceton nicht von einem eigenthümlichen, mit der Citronensäure verbundenen Körper herrührt, der sich vor ihr zersetzt. Man wird fast versucht, es zu glauben, wenn man sieht, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Kohlenoxydgas nicht sowohl in der Wärme als mit Schwefelsäure entwickelt. Es reicht in der That hin, 4 Theile Schwefelsäure und 1 Th. trockene und gepulverte Citronensäure zu mischen, um diese Reaction fast unabhängig von der Beihülfe der Wärme hervorzubringen, wenn man in der schönen Jahreszeit operirt; sie kann in allen Fällen und auf eine regelmässige und lange anhaltende Weise bedingt werden, wenn man die Temperatur des Gemenges auf 30—40° erhält. Diese Reaction und ihre Folgerungen schienen mir so wichtig, dass sie verdienen, den Gegenstand einer speciellen Notiz auszunehmen, welche ich später mittheilen werde.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LX, p. 68.)

Thatsachen zur Geschichte der Gallussäure;
von *Robiquet.*[1])

Bevor Hr. Pelouze seine schöne Arbeit über den Gerbestoff und die Gallussäure bekannt gemacht hatte, nahm man allgemein an, dass diese Säure in den Galläpfeln fertig gebildet vorhanden sey, und man war weit von der Vermuthung entfernt, dass sie aus dem Gerbestoff entstehe. Da ich selbst schon das Nichtvorhandenseyn gewisser organischer Stoffe gezeigt hatte, welche man für fertig gebildet hielt, so war ich auch weniger als Andere über dieses auffallende Resultat erstaunt. Ich muss indessen gestehen, dass ich, um ihm Glauben zu schenken, genöthigt war, diese neue Umwandlung selbst zu sehen und mich zu überzeugen, ob sie wirklich nur unter der Bedingung einer Sauerstoffabsorption und Erzeugung von Kohlensäure vor sich ginge. Diese Festhaltung meiner älteren Ansicht hatte nicht allein darin ihren Grund, dass ich wusste, wie gewisse vegetabilische Substanzen, die sehr wenig Gerbestoff enthalten, dennoch viel Gallussäure liefern, wie die *Mangokörner*, die nach Avequin (Ann. de Chimie et de Physique T. XLVII.) mittelst blosser Maceration in Wasser und unmittelbarem Verdampfen zur gehörigen Consistenz, 2 Unzen 2 Drachmen aufs Pfund liefern, sondern auch darin, dass ich

---

[1]) Die frühere Abhandlung desselben Verfassers über diesen Gegenstand findet sich in diesen Annalen 19, 204, und die öfter angeführte Abhandlung von Pelouze im 10ten Bande Seite 145.

einige practische Beobachtungen vor mir hatte, die keineswegs mit der gegebenen neuen Erklärung sich vertragen. Ich hatte seit mehreren Jahren die Bereitung der Gallussäure durch Schimmeln aufgegeben und anstatt die Auszüge der Galläpfel der Luft auszusetzen, schloss ich sie sorgfältig in gut verkorkte Gefässe ein, da ich bemerkt hatte, dass die so gebildete Säure nicht so gefärbt oder wenigstens leichter zu entfärben wäre, ich wurde aber nicht gewahr, dass dieser Ausschluss der Luft eine grosse Verminderung in dem Producte dieser Operation herbeigeführt hatte. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Gallussäure, sie mag nun in den Galläpfeln präexistiren oder nicht, sich in sehr grossem Verhältniss daraus abscheidet, unabhängig von jeder Berührung mit Luft oder Sauerstoff, und ohne dass *sich* dabei Gase erzeugen. Dieses festgestellt, kann man daraus folgern, dass der Gerbestoff keine Gallussäure bildet? Sicher, nein; denn Hr. Pelouze hat dargethan, dass dieser Körper, im reinen Zustande, unter gewissen Bedingungen und in directer Berührung mit Sauerstoff sich gänzlich oder theilweise in Gallussäure umwandelt. Ich sage nur, dass diese Reaction nicht so plötzlich ist, als man vermuthen könnte. Es zeigt in der That das Resultat der von mir zur Aufklärung dieses Punctes unternommenen Versuche, dass sich in 8 Monaten unter Zusammentreffen von günstigen Umständen, nur die Hälfte des Gerbestoffs in Gallussäure verwandelt hatte, während bei den Galläpfeln, selbst den ganzen, bei guter Jahreszeit ein Monat hinreicht zur vollendeten Einwirkung, und was bemerkenswerth ist, ich erhielt an Gallussäure nur ungefähr die Hälfte des Gewichts des verzehrten Gerbestoffs. Das Verhältniss müsste gewiss grösser seyn, wenn aller Gerbestoff in Gallussaure übergegangen wäre, unter der einzigen Bedingung des Verlustes von 2 Atomen Kohlen-

stoff. (Das Atomgewicht des Gerbestoffs = 2665,690, das des Kohlenstoffs = 76,436.) Es geht daraus hervor, dass, wenn sich aller Gerbestoff in Gallussäure umwandelte, der Verlust 10 pCt. nicht überschreiten darf.

Man kann entgegnen, dass die Gallussäure zum Theil zersetzt wird; aber ich führe an, dass diese Zersetzung nicht so schnell stattfindet, als man es vermuthen könnte, besonders bei Gegenwart von Gerbestoff. Ich überliess 1 Kilogr. Galläpfel ein Jahr lang dem Schimmeln, setzte dem Magma von Zeit zu Zeit etwas Wasser zu, und die nach einer so langen Einwirkung daraus erhaltenen Säure wich an Quantität nicht viel ab, von der in einer viel kürzeren Zeit bekommenen Säure. Eine Auflösung von 0,91 Grm.Gallussaure in 100 Grm. Wasser wurde in einer nicht ganz gefüllten Flasche unter eine mit 2 Seitenöffnungen versehene Glocke gesetzt; nach 15 Monaten wurde diese Auflösung, die einige Schimmelflocken enthielt, gelinde zur Trockene verdampft. Ich erhielt 0,72 braune Gallussäure, aber in Nadeln krystallisirt, mit allen ihren characteristischen Eigenschaften. Ich erwähne ausserdem noch, dass sich in der Auflösung des Gerbestoffs nur während des ersten Monats Schimmel bildete, und dass diese Auflösung, die zu dieser Zeit filtrirt wurde, während der ganzen übrigen Zeit vollkommen hell blieb. Der Schimmel ist demnach nicht eine Folge der Zersetzung der Gallussäure, da nur Säure erzeugt wurde, zu einem Zeitpunct, wo sich kein Schimmel mehr bildete. Ein anderer, länger fortgesetzter Versuch bestätigte dieses Resultat. Ich hatte eine Auflösung von 25 Gr. reinem Gerbestoff in 600 Gr. Wasser, dem ich zur Verhütung des Schimmelns 25 Gr. Alkohol zugesetzt hatte, unter denselben Bedingungen hingestellt; es bildeten sich erst nach einer sehr langen Zeit Spuren

von Schimmel. Erst nach 8—10 Monaten bildete sich ein Absatz, und nach 18 Monaten filtrirte ich bei einer Temperatur unter 0°. Die Flüssigkeit war strohgelb, von durchaus nicht adstringirendem Geschmack; sie schlug indess Gallertauflösung noch schwach nieder. Es war also in der Flüssigkeit fast aller Gerbestoff zerstört und sie enthielt nur sehr wenig Gallussäure, da die Temperatur unter 0° war. Beim Verdampfen blieben nur 2,4 zurück. Der gehörig getrocknete Absatz wog 12 Gr. Man bemerkt, dass hier, wie in dem ersten Falle, das Verhältniss der Gallussäure kaum die Hälfte des angewendeten Gerbestoffs überschreitet. Diese Uebereinstimmung des Resultats macht die Zerstörung eines beträchtlichen Antheils der unter zwei so verschiedenen Umständen erzeugten Gallussäure wenig wahrscheinlich. Der Gerbestoff in dem einen, der Alkohol in dem andern Fall musste der gebildeten Gallussäure als Präservativ dienen. Beide Versuche scheinen genügend beweisend. Wollte man indess noch neue Belege, so führe ich an, dass Braconnot das Verhältniss der durch 100 Theile dem Schimmeln unterworfenen Galläpfel gelieferten Gallussäure auf 20 oder mehr angiebt, und dass Pelouze den in den Galläpfeln enthaltenen reinen Gerbestoff auf 40 pCt. erhebt. Es ist demnach dargethan, dass bei der Umwandlung des Gerbestoffs in Gallussäure ein Verlust von 50 pCt. stattfindet, während er, nach der Theorie, nicht 10 pCt. überschreiten dürfte.

Eins der auffallendsten Resultate dieser Versuche ist das grosse Missverhältniss zwischen der Zeit, welche nöthig ist, um den reinen Gerbestoff in Gallussäure umzuwandeln, und der, welche die Galläpfel, selbst die ganzen, bedürfen; denn in letzterem Falle genügt bei guter Jahreszeit ein Monat, um die Einwirkung vollkom-

men zu machen. In den Galläpfeln müssen demnach andere Stoffe diese Reaction erleichtern und gleichsam als Ferment dienen. Ich glaube gerne, dass die Art von Gummi oder vielmehr von Schleim, welche man durch Wasser aus dem mit Aether erschöpften Rückstand der Galläpfel ausziehen kann, diese Function erhält. Man weiss in der That, nach den Versuchen von Pelouze, dass dieser Rückstand, der durch Schimmeln keine Spur von Gallussäure liefert, mit erstaunender Schnelligkeit schimmelt, wenn man ihn mit einem gehörigen Verhältniss Wasser befeuchtet, und ihn dem Luftzutritt aussetzt.

Man könnte vielleicht glauben, dass die Schwierigkeit, womit sich reiner Gerbestoff in Gallussäure umwandelt, von einigen Modificationen herrühren könnte, welchen er durch die Behandlung mit Aether unterläge. Modificationen wie solche, z. B. dass er, einmal vom Aether getrennt, sich nicht mehr oder nur in sehr kleiner Menge darin auflösen kann; aber zum Beweis, dass dem nicht so ist, habe ich, von der von Pelouze angenommenen Idee ausgehend, dass der Gerbstoff von allen in den Galläpfeln enthaltenen Körpern der in Wasser löslichste ist, pulverisirte Galläpfel mit sehr kleinen Quantitäten kalten Wassers behandelt, und durch starkes Auspressen eine sehr klebrige Auflösung, von äusserster Adstringenz erhalten. Ich musste sie demnach für eine Auflösung von fast reinem Gerbestoff halten, es conservirte sich aber diese Auflösung, selbst ziemlich mit Wasser verdünnt, fast unendlich lange. Diess erinnert mich an einen zu anderem Zweck unternommenen Versuch, der etwas ziemlich Auffallendes darbietet. Ich hatte dieselbe Quantität gepulverte Galläpfel nach und nach mit gleichen Gewichten kaltem Wasser behandelt, und jeden der Auszüge in vollkommen damit angefüllten Flaschen

für sich aufbewahrt. In der ersten, nämlich in der, die den meisten Gerbestoff enthielt, gieng scheinbar keine Veränderung vor; nach einigen Monaten bildete sich in der zweiten ein schwacher Niederschlag; die dritte enthielt eine dicke Anhäufung von krystallisirter Gallussäure, und die vierte endlich einen kaum bemerkbaren Absatz von pulveriger Säure. Diess erklärt vollkommen die anscheinende Abweichung zwischen einem der Hauptresultate dieser Abhandlung und dem schon lange durch Chevreul erhaltenen, dass nämlich der in hermetisch verschlossenen Flaschen aufbewahrte Galläpfelaufguss sich vollständig conservirt, während ich dagegen gefunden habe, dass sich darin Gallussäure in sehr bemerklicher Quantität absetzt. Diese Differenz rührt nur von dem angewendeten Verhältniss Wasser und vielleicht *auch* von der Temperatur her; denn operirt man kalt und mit wenig Wasser, so löst sich fast nur Gerbestoff, der sich, wenn die Auflösung etwas concentrirt und vor Luftzutritt geschützt ist, sich immer conservirt; ist aber die Menge des Wassers ziemlich beträchtlich, nicht allein um die anderen löslichen Stoffe der Galläpfel aufzunehmen, sondern um den Gerbestoff noch zu verdünnen, so findet darin Bildung von Gallussäure statt.

Der zuletzt erwähnte Versuch liesse noch, wenn ich nicht irre, vermuthen, dass die in den wässerigen Auszügen sich abscheidende Gallussäure darin präexistiren; sie müsste aber auch, nach den weiter oben angeführten Versuchen in grossem Verhältniss darin vorhanden seyn, was nicht mit den nicht weniger positiven Erfahrungen von Pelouze übereinstimmen würde, dass man nämlich bei der Behandlung der Galläpfel mit wasserfreiem Aether nur sehr wenig Gallussäure vorfindet. In der That, wenn man diese Behandlung mit wasserfreiem Aether be-

ginnt, so erhält man als Rückstand beim Verdampfen nur ein wenig Chlorophyll, eine überaus kleine Menge Gerbestoff und einige leichte Verästelungen von Gallussäure. Lässt man auf den wasserfreien Aether wasserhaltigen nachfolgen, so bilden sich dann, wie es Pelouze beschrieben hat, wenn anders die Temperatur günstig ist, zwei Schichten, eine dichtere, wenig gefärbte, die Gerbestoff in einem Gemische von Wasser und Aether aufgelöst enthält, und eine andere reichlichere und leichtere, welche nur wenig Gerbestoff, sehr wenig Gallussäure und noch ein gewisses Verhältniss Chlorophyll enthält; wenn man vermuthet, dass die Galläpfel völlig durch Aether erschöpft sind, so liefert der Rückstand weder durch Schimmeln, noch auf eine andere Methode, Gallussäure, sondern nur eine Art von Gummi oder Schleim, der mit grosser Schnelligkeit schimmelt und sich durch Salpetersäure in Kleesäure verwandelt. Auf diese genauen Resultate gestützt, hat Pelouze festgestellt, dass, wenn die Gallussäure in den Galläpfeln präexistire, diess in nur sehr kleiner Menge seyn könne. Ich weiss nicht, dass die Galläpfel, wie viele andere organische Erzeugnisse, in der Zusammensetzung variiren und sich unter gewissen Einflüssen modificiren können; diess würde aber nur in sehr beschränkten Gränzen wahr seyn. Ich behandelte sehr oft Galläpfel, um den Gerbestoff auszuziehen, und fast jedesmal arbeitete ich mit verschiedenen Proben, ich erhielt aber immer sehr nahe gleiche Resultate, sowohl bei der Ausziehung des Gerbestoffs durch Aether, als auch bei Behandlung mit Wasser, um Gallussäure zu erhalten. In einem Falle also fast totale Abwesenheit der Gallussäure, in dem andern Abscheidung eines beträchtlichen Verhältnisses dieser Säure, bei Ausschluss von jedem Luftzutritt. Man hat in einem der

früher erwähnten Versuche gesehen, dass die erste Waschung der Galläpfel, in verschlossenen Gefässen selbst nach sehr langer Zeit nur wenig oder keine Gallussäure liefern. Ich war neugierig zu sehen, wie weit die Entziehung dieser ersten Auszüge auf das Totalproduct der beim Schimmeln erhaltenen Gallussäure influire. Es wurden hiezu 3 ähnliche Gemenge von 1 Kilogr. gestossenen Galläpfeln und 2 Litern reinem Wasser gemacht; zwei dieser Gemenge wurden nach 24 Stunden stark ausgepresst; jeder Rückstand von neuem mit 2 Liter Wasser angerührt und am folgenden Tag dieselbe Operation mit nur einem der beiden letzteren wiederholt; in der Art, dass von diesen 3 Kilogr. Galläpfeln der eine mit seiner ersten Maceration unberührt geblieben war, der zweite hatte eine Waschung erlitten und der dritte zwei. Jedes Gemenge wurde dem Schimmeln überlassen, bis nur noch ein schwach styptischer Geschmack mit zuckerigem Nachgeschmack verbunden vorhanden war. Dann wurden die 3 Gemenge ausgelaugt und die Bildung der Gallussäure war um so reichlicher, als die Galläpfel weniger Auswaschungen erlitten hatten, was ganz mit der Annahme zusammenfällt, dass der Gerbestoff zur Bildung der Gallussäure unerlässlich ist; es bleibt aber nicht weniger dargethan, dass diese Bildung unabhängig von jedem äusseren Zutritt des Sauerstoffs vor sich gehen kann, und vielleicht wird es nach dem Vorhergehenden erlaubt seyn, einige Zweifel über die Existenz des Gerbestoffs als einfacher Pflanzenkörper zu bewahren. Es scheint mir wenigstens, dass man dazu berechtigt ist, 1) durch die wenige Gallussäure, welche man unter Einfluss des Sauerstoffs und des Wassers erhält; 2) durch die directe Erlangung der Pyrogallussäure bei der trockenen Destillation des Gerbestoffs, und, wenn man will, noch durch

seine Nichtkrystallisirbarkeit. Denn es giebt wohl wenige wirklich reine unmittelbare Producte, deren Molecüle sich nicht symmetrisch gruppiren.

Von der älteren Ansicht Chevreul's ausgehend, dass der Gerbestoff wohl eine Verbindung seyn könne, wovon die Gallussäure eins der Elemente wäre, suchte ich mich theoretisch zu überzeugen, ob diese Hypothese einige Wahrscheinlichkeit erhalten könnte. Pelouze hat aus seiner Analyse des Gerbestoffs die Formel $C_{18} H_{18} O_{12}$ abgeleitet. Liebig zog die Formel $C_{18} H_{16} O_{12}$ vor, da sie leichter mit der Umwandlung des Gerbestoffs in Gallussäure übereinstimmt. Nichtsdestoweniger behielt Pelouze die erste Formel bei und ich habe auch Gebrauch davon gemacht, da sie mit der neuen Ansicht, von der ich ausgehe, sich besser verträgt. Diese Formel $C_{18} H_{18} O_{12}$ entspricht $2 (C_7 H_6 O_5 + H_2 O) + H_2 C_4$, d. h. 2 Atome krystallisirter Gallussäure plus 1 At. eines Doppeltkohlenwasserstoffs von gleicher Zusammensetzung wie das Benzin.

Liebig's Formel stimmt gleichfalls mit anderen Umwandlungen. So findet man 3 At. Gerbestoff $3 (C_{18} H_{16} O_{12}) = C_{54} H_{48} O_{36} = 6 (C_7 H_6 O_5) + 2 (C_6 H_6 O_3)$, d. h. 6 Atome Gallussäure plus 2 At. trockener Pyrogallussäure; oder besser noch bei der Annahme, das der Gerbestoff 1 At. Wasser aufnehmen könne, resultirte hieraus Gallussäure und Essigsäure. Denn $C_{18} H_{16} O_{12} + O H_2 = 2 (C_7 H_6 O_5) + C_4 H_6 O_3$, d. h. es könnten 1 At. Gerbestoff plus 1 At. Wasser ausgedrückt werden durch 2 At. Gallussäure und 1 At. Essigsäure.

Ich weiss nicht, wie weit sich diese verschiedenen Vermuthungen durch die Erfahrung werden bestätigen lassen; allein diese neuen Ansichten werden mir als Ausgangs-

punct dienen, um einige andere Versuche zu machen, die vielleicht zu sonderbaren Resultaten führen.

Ueber die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure und einige Betrachtungen über die Pyrogensäure überhaupt.

Braconnot fand zuerst, dass die Gallussäure eine solche Modification erlitte, dass die sublimirte Säure als ein von der gewöhnlichen ganz verschiedenes Product betrachtet werden müsse, und er gab ihr den Namen Pyrogallussäure. Pelouze untersuchte diese Reaction näher, und er gab davon eine bestimmte Erklärung in folgenden Worten:[1])

„Wenn man die Gallussäure auf 215° erhitzt, so verwandelt sie sich vollständig in Kohlensäure und in Pyrogallussäure um, und erhitzt man auf 250°, so bildet sich ebenfalls noch Kohlensäure; allein von der sublimirten Säure zeigt sich nicht die kleinste Spur, man bemerkt die Entstehung von Wasser, welches an den Wänden der Retorte herabfliesst, und es bleibt Metagallussäure auf dem Boden des Gefässes.

„Diese Verwandlungen," sagt Hr. Pelouze, „sind ebenso deutlich, als die Gleichungen, welche sie ausdrücken:

1) bei 215° $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + C_6 H_6 O_3$,

2) bei 250° $C_7 H_6 O_5 = CO_2 + H_2 O + C_6 H_4 O_2$.

„Die Erscheinungen," sagt noch Hr. Pelouze, „welche die Gallussäure darbietet, sind mithin genau die nämlichen, welche unter denselben Umständen die Mekonsäure zeigt."

---

[1]) Ann. d. Pharm. X, 160.

Nichts ist lockender, als eine so vollkommene Uebereinstimmung der Thatsachen mit der Theorie, besonders wenn es sich um ein so schwer zu regierendes Agens handelt, wie die Wärme. So viele Hindernisse stellen sich ihrer gleichmässigen Vertheilung entgegen, dass es sehr selten ist, diese Regelmässigkeit der Wirkung zu erhalten, wie es Hr. Pelouze angiebt: ich habe mit der grössten Sorgfalt diesen Versuch wiederholt, aber ich muss gestehen, dass ich nicht gleichen Erfolg erhielt. Man begreift, dass ich als Fabrikant besonders interessirt war, aus einer gegebenen Quantität Gallussäure das grösste Verhältniss Pyrogallussäure zu erhalten: auch gab ich mir alle Mühe, so wenig Rückstand als möglich zu erhalten, konnte aber nie über 20 pCt. erlangen, und ebenso sublimirten nie mehr als 50 pCt. Pyrogensäure, und zwar nicht bei gemässigtem Feuer, sondern im Gegentheil bei einer sehr rasch geführten Destillation. Es sublimirt sich alsdann die Pyrogallussäure nicht in schönen weissen Schuppen, sondern sie läuft flüssig herab, und wird in der Vorlage fest. In diesem Falle ist sie von einem rothen Farbstoffe begleitet, der, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser leicht abgeschieden werden kann. Die Reinigung ist eben so leicht durch eine neue rasche Sublimation.

Es ist also die Wirkung der Wärme auf Mekonsäure und Gallussäure nur darin ähnlich, dass auf beiden Seiten Kohlensäure und eine Pyrogensäure erzeugt werden; es weicht übrigens der Gang der beiden gemässigten Destillationen wesentlich ab, da man in dem einen Fall zwei wohl unterschiedene Perioden hat, während in dem andern die Reaction dauernd ist.

Die Beschaffenheit des Rückstandes von der Destillation der Gallussäure variirt viel mehr als man glaubt, je nach der Intensität und Dauer der Hitze.

Wenn man nicht über 210° erhitzt, so entwickelt sich sehr wenig Kohlensäure und kaum erhält man einige Schuppen Pyrogallussäure. Hat man die Temperatur einige Stunden auf diesem Grade erhalten und lässt erkalten, so findet man die Gallussäure in eine grauliche und ziemlich poröse Masse angehäuft. Diese Masse zertheilt sich leicht in Wasser, aber bald verschluckt sie einen Theil davon und wird fest. Ist Wasser im Ueberschuss da, so löst sich eine bemerkliche Menge dieses Products selbst in der Kälte und die Auflösung ist schwach adstringirend. In kochendem Wasser löst sich alles, und beim Erkalten krystallisirt etwas röthliche Gallussäure. Steigert man die Temperatur von 225° auf 230°, so schmilzt die Säure, kocht und nach 2 oder 3 Stunden findet man in der Retorte eine glänzende, schwärzliche Masse, die sich fast ganz in wenig kaltem Wasser löst. Die Auflösung ist filtrirt braunröthlich, von analogem Geschmack wie Catechu, und schlägt merkwürdigerweise Gallerte reichlich nieder. Um eine Vermuthung von Liebig zu bestätigen, der sagt, in den Ann. de Chim. et de Phys., T. LVII.[1]), dass die Gallussäure als aus 4 At. Kohlensäure und 4 At. Pyrogallussäure zusammengesetzt betrachtet werden, und dass unter gewissen Umständen demnach die Gallussäure durch Verlust von 1/4 dieser Kohlensäure wieder in Gerbestoff übergehen könne, fractionnirte ich diese Destillation. Obschon dieser Schluss mir nur scheinbar vorkam, so war ich sehr er-

---

[1]) Ann. d. Pharm. X, 148.

freut zu sehen, was bei diesem Abzug eines Antheils Kohlensäure resultirte, und ich war nicht wenig erstaunt, eine gerbestoffartige Materie wieder zu bekommen. Ich sage eine gerbestoffartige Materie, denn mit dem Gerbestoff hat sie nur den adstringirenden Geschmack und die Eigenschaft gemein, thierischen Leim zu fällen: sie bildet mit organischen Basen keine unlöslichen Verbindungen. Schon Berzelius hatte dieses Resultat angeführt, aber nur als einen Beweis, dass die reinste Gallussäure noch Gerbestoff enthielte, und dass es nur der Destillation bedürfe, um sie vollkommen davon zu befreien, während es offenbar ist, dass diese gerbestoffartige Materie durch die Einwirkung der Wärme selbst gebildet worden ist.

Bei einer noch etwas höheren Temperatur bleibt eine ziemliche Portion des Rückstandes unlöslich in Wasser und löst sich sehr leicht in Alkalien: diess ist die Metagallussäure des Hrn. Pelouze.

Ich weiss, dass man sich von diesen zahlreichen Modificationen leicht Rechenschaft giebt, indem man sagt, dass, wenn die Operation nicht immer diese Regelmässigkeit und diese Einfachheit der durch die Formeln angegebenen Producte zeigt, diess von der ungleichen Vertheilung der Wärme herrührt, welche, sich an gewissen Puncten mehr als an anderen anhäufend, eine mehr vorgeschrittene Zersetzung bedingt und folglich neue Producte liefert; ich weiss aber auch, dass diese Sprache nicht immer die richtige ist, und man sich viel mehr durch die lockende Einfachheit der Formeln, als durch die Wirklichkeit der Thatsachen leiten lässt. Hier z. B. ist es nicht weniger gewiss, obschon die Analyse zeigte, dass die Pyrogallussäure sich von der Gallussäure nur

durch 1 At. Kohlensäure unterscheidet, dass diess nicht die einzigen Producte der trockenen Destillation der Gallussäure sind, so gemässigt und regelmässig sie auch sey. Ich habe immer beobachtet, dass sich zu allen Zeiten der Destillation Wasser entwickelt, obwohl in geringer Quantität; ebenso bildet sich die schon erwähnte gerbestoffartige Materie, die wohl ein aus mehreren zusammengesetztes Product ist, mit der Pyrogallussäure, und sie ist nicht das Resultat einer partiellen und mehr vorgeschrittenen Einwirkung der Wärme, sondern im Gegentheil einer zusammenfallenden oder selbst vorgehenden Wirkung. Man kann sich davon leicht überzeugen, wann man die Operation zu dem Zeitpuncte abbricht, wenn sich nur erst eine kleine Menge Pyrogallussäure gebildet hat; denn man findet dann, dass die Gallussäure ihre Natur schon vollständig verändert hat, denn der Rückstand löst sich vollständig in wenig kaltem Wasser auf, ist rothbraun gefärbt und krystallisirt nur in kleinen Körnern ohne regelmässige Formen, die Auflösung schlägt Leim nieder; hat sich aber bei einer weiter verfolgten Destillation mehr Pyrogallussäure, Wasser und Kohlensäure gebildet, so ist der Rückstand unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien; diess tritt aber ein ohne 250° zu überschreiten.

Die Zersetzung kann demnach nicht so einfach und so deutlich seyn, als man vorgiebt, und es bilden sich nicht zufällig, sondern nothwendig andere Producte als die durch die Formeln angezeigten. Daraus, dass ein At. Gallussäure genau durch ein At. Kohlensäure plus 1 At. Pyrogallussäure ausgedrückt wird, ist man noch nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass diese beiden Producte die einzigen sind, die sich bilden, wenn die Operation gut ausgeführt wird; eben so wenig kann man an-

nehmen, dass die trockene Destillation des kleesauren Ammoniaks nur Wasser und Oxamid liefern müsste, weil diese beiden Körper zusammen das ursprüngliche kleesaure Salz vorstellen, weil offenbar bei dieser Destillation die Bildung von kohlensaurem Ammoniak nicht wird zu vermeiden seyn.

Ich habe gezeigt, dass eine blosse Auflösung der Mekonsäure in Wasser, selbst noch vor dem Kochen eine solche Reaction erleidet, dass sich 2 verschiedene Producte, Kohlensäure und Metamekonsäure bilden. Ebenso zeigte ich, dass die nämliche Umwandlung auch ohne Beihülfe von Wasser vor sich gehen könne, aber bei einer Temperatur über 220°, und dass, wenn diese Temperatur constant erhalten wird, die Reaction nach einer gewissen Zeit völlig aufhört, bis bei 250° eine neue eintritt, wobei Kohlensäure und eine neue fast neutrale Verbindung entwickelt werden, die ganz von der Säure verschieden ist, welche in der ersten Periode gebildet wird. Einer unserer jüngeren und geschicktesten Chemiker machte später bei Untersuchung der Gallussäure analoge Beobachtungen, und stellte darnach das allgemeine Gesetz fest: „Dass eine Pyrogensäure plus einer gewissen Quantität Wasser und Kohlensäure, oder nur eine von diesen beiden binären Verbindungen immer die Zusammensetzung der Säure ausdrücke, aus welcher sie entstanden ist.“ Ich weiss nicht, wie weit dieses Gesetz durch die Erfahrung wird bestätigt werden, aber ich glaube, dass die Pyrogensäuren nicht alle in dieselbe Verbindungsreihe gehören: denn mehrere davon scheinen mir den *indifferenten* Körpern zugetheilt werden zu müssen, und werden wahrscheinlich, unter diesem neuen Gesichtspuncte untersucht, unsere Ideen in dieser Beziehung verändern.

Ich nahm in den Mekonsäuren die Präexistenz einer Art von Radical an, das nicht fähig wäre mit Alkalien sich zu verbinden, und ich muss hinzufügen, dass ich, da diess nicht mit der geringen Acidität des Pyrogenkörpers zu vereinigen war, es einer fremden Säure, der Essigsäure z. B. zuschrieb, da ich wusste, dass sich diese gleichzeitig bildet.

Ich suchte nun vergleichungsweise die Menge von Kali zu bestimmen, welche zur Saturation von gleichen Gewichten Gallussäure und Pyrogallussäure erforderlich ist. Ein Gramm von jeder wurde in gleichen Volumen Wasser aufgelöst. Die Gallussäure erforderte von der alkalischen Auflösung 4,51 zur vollständigen Sättigung, während die andere bei dem ersten Tropfen Kali alkalisch reagirte. Es scheint mir demnach ziemlich klar, dass die Folgerung, zu der Hr. Dumas in der Hypothese gelangt, wo er die Kohlensäure als präexistirend betrachtet, durch diese Thatsachen stark unterstützt werde. Wir nehmen an, dass viele Körper (von denen wir, wegen ihrer grossen Stabilität in hohen Temperaturen, allen Grund haben zu vermuthen, dass sie völlig wasserfrei sind) nichtsdestoweniger fertig gebildetes Wasser enthalten, welches sie nur durch Verbindung mit anderen Körpern abscheiden, und man dürfte nicht mehr Schwierigkeit bei der Annahme finden, dass die Kohlensäure oder ihre Elemente die Ursache ihrer Acidität ist, da ihre Sättigungscapacität in dem Maasse abnimmt, als man die Kohlensäure austreibt: diess ist eine Thatsache, welche ich bei einigen anderen organischen Säuren zu bestätigen Gelegenheit hatte, und besonders bei der Weinsäure. Wenn man diese Säure nur soweit erhitzt, dass man Braconnot's *modificirte Weinsäure* erhält, so findet man, dass diese, im Vergleich mit der ursprüng-

lichen Säure, ungefähr ein Drittel ihrer sättigenden Kraft verloren hat.

Man könnte darnach diese Säuren, bis zu einem gewissen Punct als kohlensaure Salze betrachten, worin die Pyrogensäuren die Basen bildeten, und nach der nämlichen Ansicht wären das Oleon, Margaron, Stearon, Aceton, Succinon die Basen ihrer entsprechenden Säuren, deren Acidität gleichfalls von der Kohlensäure abhängig seyn würde, und ich zweifle nicht, dass viele organische Säuren sich in demselben Falle befinden.

Neue Untersuchungen müssten zeigen, ob die Kohlensäure zu den organischen Säuren nicht in ähnlicher Beziehung steht, wie das Ammoniak zu den organischen Basen, deren Sättigungscapacität abhängt, wenn nicht von dem Ammoniak selbst, doch wenigstens von seinen Elementen, wie diess Liebig bewiesen hat.

Wir sehen aus diesen Betrachtungen deutlich, dass die Elemente gewisser Verbindungen sich auf eine Weise verhalten, welche uns noch gänzlich unbekannt ist; man könnte gewissermassen sagen, dass dieses Wasser, diese Kohlensäure, dieses Ammoniak darin sind und nicht darin sind. Ihre Elemente sind vorhanden, und in einer Art von *Disponibilität*, wenn ich mich so ausdrücken darf; sie sind bereit sich in der oder jener Ordnung, in dem oder jenem Verhältniss, nach dem Einfluss des Augenblicks zu vereinigen; und diess erschwert, mir wenigstens, den völligen Glauben an die Präexistenz dieser binären Verbindungen, wie sie in den meisten organischen Verbindungen so positiv angenommen wird. Ihre Elemente befinden sich ohne Zweifel darin; aber dieselben Elemente können auch andere Verbindungen constituiren, welche alsdann als wirklich präexistirend betrachtet werden

müssten. Ich glaube nicht, daas die Frage, mit der Zeit, auf positive Weise gelöst werden kann.

(Ann. d. Chimie et de Physique T LXIV, p. 385.)

Ueber das einfache Bleipflaster;
von *E. Soubeiran.*

Die Redaction des Journ. de Pharmacie erhielt zu gleicher Zeit zwei Reclamationen, beide in Bezug auf das Verfahren von Gèlis für die Darstellung des *einfachen* Bleipflasters durch doppelte Zersetzung. Herr Rech, Apotheker zu Strassburg, versichert, die nämliche Vorschrift aus dem nördlichen Europa erhalten und sie an Hrn. Henry mitgetheilt zu haben, der sie 1836 bekannt machte. Zu derselben Zeit kündigt Hr. Harwich von Strassburg an, dass er schon vor 2 Jahren dem Hrn. Virey die Vorschrift zu dem von den nördlicheren Apothekern angewendeten Verfahren mitgetheilt habe, bei welchen das Olivenöl selten und theuer ist. Hr. Harwich hatte diese Bereitungsweise mit Hrn. Henry versucht; letzterer substituirte das basisch essigsaure Bleioxyd dem neutralen, und er erhielt demnach eine grössere Menge des Products. Die Vorschrift ist folgende:

Weisse Seife (in kochender Auflösung) 1 Theil,
Bleiextract . . . . 1 Theil.

Man mischt und malaxirt das Pflaster und setzt, je nach der Jahreszeit, verschiedene Mengen von Olivenöl zu.

Der Zweck dieser Reclamationen war, zu bestätigen, dass schon früher als durch Hrn. Gèlis die Bereitung des einfachen Bleipflasters durch doppelte Zersetzung von andern Practikern angegeben worden war.

Ich wollte mich durch eigene Erfahrung von dem relativen Werth des erhaltenen Pflasters überzeugen, sowohl nach Gèlis als nach Henry's Verfahren, und ich erhielt in beiden Fällen ein viel trockneres Pflaster als das auf gewöhnlichem Wege bereitete. Wenn man mit etwas beträchtlichen Massen arbeitet, so bemerkt man bald, dass die neuen Präparate, weder das eine noch das andere, so klebend sind, wie das Bleipflaster seyn soll. Rührt der Unterschied von einer Veränderung der Zusammensetzung her? Ich halte es für nützlich, die des gewöhnlichen Pflasters hier anzuführen: 100 Theile Schweinefett liefern, nach Chevreul, bei der Verseifung:

96 wasserhaltende Fettsäuren, oder
92,5 wasserfreie Fettsäuren, die
7,15 Sauerstoff enthalten.

Sie nehmen eine Quantität Bleioxyd auf, welche selbst 2,86 Sauerstoff enthält, oder 40 Bleioxyd, so dass, wenn man bei der Bereitung des Pflasters ein neutrales Salz erhalten wollte, man 100 Fett, 100 Oel und 80 Bleiglätte anwenden müsste. Man nimmt wirklich 100 Bleiglätte, oder ein Viertel mehr als zur Neutralisation der Fettsäuren nöthig ist. Ich nehme hier an, dass das Olivenöl die nämliche und die gleichen Fettsäuren liefert, wie das Schweinefett, und dass die Verbindung genau dem Verhältniss von 2 Sauerstoff in dem Oxyd und 5 in der Säure folgt, Annahmen, wovon weder die eine noch die andere streng genau sind; allein der Unterschied ist

zu unbedeutend, um für das allgemeine Resultat, worum es sich handelt, in Betracht gezogen zu werden.

Das einfache Bleipflaster enthält demnach ein Viertel Bleioxyd mehr, als zur Neutralisation der Fettsäuren nöthig ist; das Pflaster von Gèlis ist ein neutrales Salz, während das von Henry einen die Hälfte des Oxydverhältnisses betragenden Ueberschuss enthält; allein hierin darf man nicht die Consistenzverschiedenheit der 3 Producte suchen, denn ich erhielt, indem ich durch doppelte Zersetzung ein Pflaster mit neutralem essigsaurem Bleioxyd bereitete, in welchem ich $^1/_4$ soviel Oxyd aufgelöst hatte, als es schon enthielt, ein Präparat, das ganz eben so trocken war, als das von Gèlis oder von Henry.

Eine erste Ursache, welche auf die Consistenz des Pflasters influirt, ist die Natur des Fettes, welches zur Darstellung dient. Jedermann weiss, dass, wenn auch die Oleine, Stearine und Margarine der fetten Körper, so wie die bei der Verseifung auftretenden Säuren einander sehr analog, sie doch nicht völlig identisch sind, nicht mehr als die salzartigen Verbindungen, welche daraus entstehen können. Wenn man z. B. das einfache Bleipflaster bloss mit Fett bereitet, so besitzt das Product eine besonders klebende Eigenschaft. Man kann es nicht malaxiren, in den Händen erweichen, ohne dass es anklebt, obschon seine Consistenz in Masse dieselbe ist wie die des mit Fett und Oel bereiteten Pflasters. Man erklärt sich leicht den Einfluss, welchen das Oel haben kann, um die Seife des Fettes vortheilhaft zu modificiren, und diess ist in der That der Fall, ohne dass es nöthig ist, selbst bei gleichen Theilen, das Verhältniss des Olivenöls zu steigern.

Wenn dieser Umstand allein den Unterschied beider Pflaster bedingte, so müsste man, bei Anwendung einer

aus gleichen Theilen Fett und Olivenöl bereiteten Seife, durch doppelte Zersetzung ein dem des Codex ganz ähnliches Präparat erhalten; diess ist aber nicht der Fall; es steht ihm zwar näher, ist aber noch nicht identisch. Ich wollte nun wissen, ob das einfache Bleipflaster nicht einen Antheil Fett beigemengt enthielte. Der Gedanke war ganz natürlich, dass die olein- und stearinsauren Verbindungen das Bleioxyd leichter aufzulösen vermöchten als das Fett selbst, in welchem Fall das einfache Bleipflaster ein Gemenge von neutraler Bleiseife mit einer basischen Seife und unverändertem Fett seyn würde. Diese vermuthete Bildung eines basischen Salzes erhielt einige Wahrscheinlichkeit von dem Umstande, dass das Pflaster schon weiss ist, bevor es noch die erforderliche Consistenz erlangt hat. Ich behandelte das direct bereitete einfache Bleiflaster mit Aether; es vertheilte sich darin mit grosser Leichtigkeit. Eine weisse, seidenartige Materie trübte und verdickte die Flüssigkeit. Diese wurde filtrirt und die unlösliche Materie noch mit vielem reinem Aether gewaschen. Diess ist das Verfahren von Gusserow, um die Oleinsäure von den festen Fettsäuren zu trennen; der Aether, der keine merklichen Spuren von stearomargarinsaurem Bleioxyd auflöst, nimmt das ölsaure Salz dagegen mit grosser Leichtigkeit auf; wenn unverbundenes Fett dabei war, so musste es sich, gemengt mit ölsaurem Bleioxyd, in dem Aether befinden. Ich mischte die aetherische Auflösung mit Wasser, und setzte einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zu; zur völligen Zersetzung des Bleisalzes schüttelte ich einige Stunden und verdampfte den Aether, es blieb ein flüssiger Rückstand, der alle Eigenschaften der Oleinsäure besass; es lagerte sich bei längerem Stehen an einem kühlen Orte nichts daraus ab, er mischte sich mit

Alkohol von 0,87 in allen Verhältnissen, und die Auflösung setzte nach 14 Tagen keine Spur eines festen Fettes oder selbst Olein ab: ich vermuthete indessen, dass diese flüssige Säure wohl von letzterer Substanz zurückhalten könne, die in Alkohol vermittelst überschüssiger Oleinsäure aufgelöst wäre; nach fruchtlosen Versuchen entdeckte ich ihre Gegenwart auf folgende Weise: Die Oleinsäure wurde in Alkohol aufgelöst, dann soviel einer Auflösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, als zur Saturation in der Kälte nöthig war, dann setzte ich einen Ueberschuss von Chlorcalcium zu, um sicher alles angewendete kohlensaure Natron zu zersetzen und verdampfte den Alkohol in gelinder Wärme. Die rückständige Kalkseife wurde zur Entfernung des Chlorcalciums mit Wasser gewaschen, und dann wieder sowohl in kochendem Alkohol als auch in Aether aufgenommen; in dem einen wie dem andern Falle, und besonders in letzterem hinterliess die Flüssigkeit beim Verdampfen eine reichere Masse als das gewöhnliche einfache Bleipflaster; kalt mit absolutem Alkohol zerrieben, liess dieser das Kochsalz zurück und löste das Olein auf, welches nach dem Verdampfen zurückblieb. Ohne Zweifel erklärt die Gegenwart des Oleins die Differenz der Consistenz zwischen dem auf directem Wege und dem durch Zersetzung erhaltenen Pflaster. Sie erzeugt hier ganz natürlich das, was G è l i s durch Zusatz der Fettsäuren bewirken wollte, und was H e n r y ganz einfach mit Olivenöl erfüllte.

Wir bemerken, dass diese nicht vollkommene Verseifung des Oleins, eine Erscheinung ist, die man theoretisch vorhersehen konnte, da man weiss, dass bei der Umwandlung der fetten Körper durch schwache Alkalien immer das Stearin zuerst saponificirt wird. Wenn man nun von beiden Darstellungsmethoden des einfachen Blei-

pflasters eine wählen muss, so schliesse ich mich den Practikern an, welche der directen Wirkung der Fette auf das Bleioxyd den Vorzug geben, da das durch doppelte Zersetzung erhaltene Pflaster schwierig zu malaxiren ist, wie diess neuerlich Hr. Boudet d. j. und noch später Hr. Beral gefunden haben. Ich will damit nicht gänzlich die Methoden durch doppelte Zersetzung verwerfen, aber für die französischen Pharmaceuten, die sich leicht die nöthigen Ingredienzien verschaffen können, sehe ich keinen Grund ein, diese Methode zu verlassen.

Ich beschliesse diese Notiz mit einigen Beobachtungen über die Saponification durch die Bleioxyde. Henry hat über diesen Gegenstand interessante Beobachtungen bekannt gemacht, die uns noch als Richtschnur dienen. Unter den von ihm erhaltenen Resultaten ist eins, welches mir immer sehr sonderbar schien, nämlich die Schwierigkeit, mit welcher sich die fetten Körper durch Massicot saponificiren. Bei Wiederholung des Versuchs erhielt ich dasselbe Resultat, ich fand aber, dass wir uns beide geirrt hatten, indem wir die Operation nicht hinreichende Zeit verlängerten. Die Thatsache ist sonderbar und nichtsdestoweniger wahr; das Massicot bedarf zur Verwandlung der Fette in Pflaster viel mehr Zeit als die Glätte; erfüllt man diese Bedingung, so erhält man auch ein Pflaster von guter Consistenz. Ich stellte den Versuch nicht nur mit dem oft unreinen käuflichen Massicot an, sondern mit Bleioxyd, das ich durch Calcination des Bleiweisses in verschlossenen Gefässen bereitet hatte. Die Hitze wurde nicht so weit gesteigert, dass das Oxyd ins Schmelzen kam; ausserdem überzeugte ich mich, dass es weder kohlensaures Bleioxyd noch Mennige enthielt.

Ich stellte noch einige Versuche über die Saponification durch Mennige an. Ich benutzte dazu reine Men-

nige ($2PbO$, PbO_2), die zuvor von dem immer darin vorhandenen Oxyd befreit war; die Verseifung ging vor sich, das Pflaster erhielt eine gute Consistenz und hatte nur eine rosenrothe Farbe; allein die Operation zeigt das Sonderbare, dass sie zur Beendigung viel mehr Zeit erfordert, als selbst das Massicot bedarf. Bei einer Menge von 100 Grammen Mennige bedurfte ich nicht weniger als 7 Stunden zur Beendigung der Operation. Ein auffallender Umstand ist der, dass der Process, der mehrere Stunden lang nicht vor sich gehen wollte, in dem Moment einen entschiedeneren und rascheren Gang annimmt, wo die Masse eine klebrige Consistenz anzunehmen beginnt. Man begreift, dass, wenn man sich der unreinen käuflichen Mennige bedient, die nach Dumas bis 50 pCt. unverbundenes Oxyd enthält, die Erscheinungen sich ändern und die Operation rascher geht. Den meisten fehlte indess die Geduld, um den Versuch zu Ende zu führen; sie erhielten immer eine zu weiche Masse und waren nun genöthigt, das Verhältniss des Wachses in den Vorschriften zu vermehren, in welchen das Mennigpflaster als Basis dient.

Die Verseifung der fetten Körper durch Hyperoxyd muss unter sonderbaren Erscheinungen vor sich gehen, denn das Bleihyperoxyd muss sich, um in die neue Verbindung einzugehen, dabei desoxydiren. Wenn man aus dem Waschwasser des Pflasters das Glycerin zu erhalten sucht, so findet man es mit einer sauren Flüssigkeit gemengt. Ich habe das Studium dieser Reaction, die gewiss nicht ohne Interesse ist, nicht verfolgt.

(Journ. de Pharm. Juillet 1837, p. 317.)

Geschichtliche Darstellung der Arbeiten über die bitteren Mandeln, nebst einigen Betrachtungen über die in den Annal. der Pharmac. Bd. XXII, S. 1 enthaltene Abhandlung von Wöhler und Liebig;

von den Herren *Robiquet* und *Boutron.*

Es ist lange her, dass wir die Aufmerksamkeit der Chemiker aus allen unseren Kräften auf die organischen Materien zu lenken suchten, und wir müssen uns Glück wünschen, endlich zu sehen, wie sich Männer des ersten Ranges diesem schönen Studium widmen, alle seine Schwierigkeiten einsehen, und, wie wir, überzeugt bleiben, dass man nur durch unablässiges Zurückkommen auf diese Materien hoffen kann, eine genaue Kenntniss von ihnen zu erlangen. Die organischen Molecüle sind so beweglich, so wenig unter sich adhärirend, dass sie den geringsten Einflüssen nachgeben, und wir sie beständig, sey es neuen Reactionen, oder neuen Modificationen, unterliegen sehen.

Sehr gewöhnlich beginnt man eine Arbeit mit gewissen Voraussetzungen, die sich sehr oft nur zum Theil realisiren, und des Krieges müde, hält man alsdann ein, wenn man eine Reihe von Vorstellungen erschöpft hat. Gelangen aber andere Beobachtungen hinzu, andere Betrachtungen hinzu, die neue Wege eröffnen, alsdann ist man erstaunt, von einem so oft behandelten Gegenstande, neue, piquante und ganz unerwartete Resultate hervorgehen zu sehen. Scheint es nicht nothwendig, bei

Arbeiten, welche einen so grossen Zusammenfluss von Anstrengungen erforderten, für jede genau den Antheil zu berechnen, den sie an dem gemeinschaftlichen Werk hat? Wir halten es für um so wesentlicher, als man im Allgemeinen, bei uns wenigstens, geneigt ist, alles den letzten Publicationen wieder zuzuwenden, hauptsächlich wenn sie von Männern ausgehen, deren eminenter Ruf alle anderen überragt. Schon zählt man eine gute Anzahl von Arbeiten über die bitteren Mandeln, und es wird ziemlich schwierig, in dieser Art von Conflict, auf den Ursprung jeder Sache zurückzugehen. Wir halten es demnach für schicklich, ein kurzes chronologisches Resüme der beobachteten Thatsachen vorzulegen, darzuthun, welches die aufeinanderfolgende Ordnung der Ideen war, und anzugeben, welchen Schriftstellern wir verpflichtet sind.

Schrader und Vauquelin zeigten 1802 zuerst, dass das Destillationsproduct der bitteren Mandeln mit Wasser, eine sehr kleine Quantität Blausäure enthalte; aber seit dieser Zeit drückte Vauquelin den Zweifel aus, dass der Geruch und der Geschmack der bitteren Mandeln einzig von der Blausäure abhingen. Andere Chemiker, und besonders Martrès de Montauban bestätigten später diese Idee, und wir verdanken diesem geschickten Apotheker eine sehr interessante Abhandlung, die er 1803 bekannt machte. Diese Abhandlung, die den Titel „Recherches sur la nature et la siége de l'amertume et de l'odeur des amandes amères" führt, blieb lange ungekannt, weil er sie unglücklicher Weise der Société d'encouragement übergeben hatte, die davon keine Erwähnung that, weil ein solcher Gegenstand ausserhalb ihres Gebietes lag. Erst 1819 machte Matrès der Sohn

einen Auszug davon in Bd. V, p. 289 des Journ. de Pharmacie bekannt.

Mehrere hervorspringende Thatsachen, die man neueren Untersuchungen zuschreibt, gehen aus dieser merkwürdigen Arbeit hervor; und man hat allen Grund zu erstaunen, dass man bis jetzt nicht mehr Aufmerksamkeit darauf verwendet hat. So sagt Matrès, nachdem er sehr entschieden gezeigt hatte, dass das gänzlich von Blausäure gereinigte Bittermandelöl nicht weniger den Geruch der bitteren Mandeln beibehält, dass man mit Ueberraschung bemerke, wie die zerstampften und stark ausgepressten bitteren Mandeln keinen Geruch ausstossen, dass sie aber sogleich einen solchen annehmen, wenn sie von Wasser durchdrungen werden. Er glaubt nun, dass diess daher rühre, dass in der Organisation der bitteren Mandeln die beiden Oele sich getrennt befänden. Dieser Chemiker stellt auch fest, dass die Wärme viel zur Entwickelung des Geruchs beitrage, und dass, wenn man in kochendem Wasser die Platten erhitzt, auf welche man die feuchten und zerstampften bitteren Mandeln vor dem Pressen legt, man ein Oel erhält, das den Bittermandelgeruch in einem sehr hohen Grade besitzt. Er sagt noch, dass das Geruchsprincip der bitteren Mandeln flüchtig ist, löslich in Wasser und fettem Oel, und dass es nach Blausäure riecht.

Diess ist, wie man sieht, die erste Quelle von mehreren wichtigen Thatsachen, die nach und nach verschiedenen Chemikern zugeschrieben wurden, die sehr evident Matrès angehören.

Im Jahre 1814 theilte Vogel eine erste Abhandlung mit, betitelt: „Analytische Untersuchungen über die

bitteren Mandeln", in welcher er zu folgenden Schlüssen gelangte: 1) Die Bitterkeit der bitteren Mandeln hat vorzugsweise in den flüchtigen Theilen ihren Sitz, d. h. in der Blausäure und dem aetherischen Oel; 2) das schwere flüchtige Oel kann, frei von Blausäure in Wasser erhalten werden; es theilt ihm den Geruch und den Geschmack der Blausäure mit, ohne ihm die Eigenschaft mitzutheilen, mit Eisensalzen Berlinerblau zu bilden; 3) das über Baryt, Kalk oder Quecksilberoxyd rectificirte Oel verliert an der Luft seine Flüssigkeit und verwandelt sich in weisse, fast geruchlose Krystalle, die viel weniger flüssig sind als das flüssige Oel.

Vogel schreibt diese Krystallisation einer Sauerstoffabsorption zu, und führt an, dass man den Krystallen Geruch ertheilen kann durch Auflösen in Schwefelwasserstoffammoniak, welches sie wahrscheinlich, durch Desoxydation, in den primitiven Zustand zurückführe.

Im Jahre 1820[1]) zeigte Robiquet, in den *Considerations sur l'arome*, einige Resultate von Versuchen über den gelatinösen Theil der unreifen Apricosenkerne an, dass nämlich der anfänglich geruchlose Saft mit der Zeit den Geruch nach bitteren Mandeln annimmt, und dass er um so mehr aetherisches Oel liefert, als sich in Folge der Veränderung dieses Saftes mehr Ammoniak entwickelt. Durch diese und einige andere Thatsachen wurde Hr. Robiquet veranlasst, die *Homogenität* dieses Oeles in Zweifel zu ziehen, und er betrachtete es als hervorgehend *aus der Verbindung eines eigenthümlichen, in dem Kerne enthaltenen Principes mit einer gewissen Menge Ammoniak oder dessen Elementen.*

---

[1]) Annal. de Chim. et de Physique B. XV, p. 30.

Als bald nach dieser Zeit Ittner und Giese von neuem bestätigten, dass das Bittermandelöl immer mehr oder weniger Blausäure enthalte, kam Vogel auf seine erste Arbeit zurück und nahm als bewiesen an, dass das reine Bittermandelöl analoge Wirkungen wie die Blausäure, obschon in einem schwächeren Grade, hervorbringen könne, und dass dieses rectificirte Oel an und für sich und unabhängig von der Blausäure mit sehr giftigen Eigenschaften begabt ist. Uebrigens blieb Vogel bei seinen ersten Aussagen, und zog die Vermuthungen von Robiquet, die er als reine Visionen bezeichnete, in keinen Betracht.

Seinerseits nahm Hr. Robiquet die Untersuchung des Bittermandelöls wieder auf, und machte im Mai 1822[1]) eine zweite Abhandlung bekannt, in welchem er, sich hauptsächlich auf die practische Beobachtung des Hrn. Planche stützend, zeigte, dass das aetherische Oel der bitteren Mandeln nicht präexistirte, da das durch einfaches Auspressen erhaltene fette Oel dieser Mandeln weder dessen Geruch noch dessen Geschmack besass. Robiquet erkannte zuerst, seiner Voraussetzung gemäss, dass das Bittermandelöl nicht homogen wäre; dass es flüchtigere Theile enthalte, die das stickstoffhaltige Princip aufnehmen und andere fixere und krystallisirbare, die keinen Stickstoff enthielten; er bewies auch zu dieser Zeit, und der Meinung von Vogel entgegen, dass dieses Oel, durch Oxydation, *sich in eine wirkliche Säure umwandle, welche keine Analogie mit dem primitiven Oele behalte*; er zeigte noch, dass Alkohol mit Bittermandelöl

[1]) Journ. de Pharm. B. VIII, p. 295.

destillirt, keinen Antheil des stickstoffhaltigen Princips aufnehme, und dass überdiess Aetzkali in der Kälte ihm nicht die geringste Spur Blausäure entziehe, und dass man, um diess zu bewirken, Wärme anwenden müsse, wie es Vogel angegeben hatte.

Robiquet glaubte aus diesen Beobachtungen folgern zu können, dass die Blausäure in diesem Oele nicht mehr gebildet vorhanden sey, als das Ammoniak in dem Harnstoff. Endlich schliesst Robiquet aus einigen vergleichenden Versuchen über das Oel der bitteren Mandeln und des Kirschlorbeers, dass diese beiden Producte identisch wären.

Stange in Basel publicirte 1823 in Buchner's Repert. B. XIV und XV neue Beobachtungen über das Bittermandelöl, und dieser Chemiker erkannte zuerst, dass die durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das aetherische Oel erzeugte Säure *Benzoesäure* sey.

Robiquet und Boutron, die die Erfahrungen von Stange noch nicht kannten, vereinigten sich 1830, um das Studium dieser auffallenden Producte zu verfolgen und sie fingen damit an, festzustellen, dass die mittelst Aether vollkommen von fettem Oele befreite Bittermandelkleie noch ihre ganze Bitterkeit behält, und dass sie einen sehr starken Geruch annimmt, wenn sie mit Wasser angerührt wird; sie sahen auch, dass diese so befeuchtete und dann mit Vorsicht getrocknete Kleie bei erneuter Behandlung mit Aether eine Auflösung liefere, die beim Verdampfen einen stark riechenden Rückstand hinterlässt. Wenn man, anstatt die mit Aether erschöpfte Kleie zu befeuchten, sie unmittelbar mit kochendem Alkohol behandelt, so entzieht man ihr, wie es Robiquet und Boutron gezeigt haben, die Fähigkeit, durch Wasser den Geschmack und Geruch der bitteren Mandeln

wieder anzunehmen; unterwirft man aber die alkoholischen Auszüge einer gehörigen Behandlung, so erhält man daraus mehrere unterschiedene Producte, und unter anderen eine krystallinische, bittere Substanz, welche sie *Amygdalin* nannten, einen unkrystallisirbaren Zucker und ein den grünen Pflanzenharzen analoges Harz.

Diese Körper wurden von Robiquet und Boutron zu zwei und zwei, zu drei und drei oder alle zugleich zusammengebracht, und da diese Gemenge nicht den Blausäuregeruch wieder erzeugten, welchen die Kleie ausstösst, wenn man sie, vor der Behandlung mit kochendem Alkohol, mit Wasser anrührt, so glaubten sie daraus schliessen zu können, dass kochender Alkohol einen Theil der Elemente des aetherischen Oeles entziehe oder zerstöre. Die nämlichen Chemiker befleissigten sich besonders zu untersuchen, ob die Benzoesäure in dem Bittermandelöl fertig gebildet sey, oder, ob es nur die Elemente davon enthalte. Die in dieser Voraussetzung studirte Einwirkung des Chlors setzte sie in den Stand, sich genau über diese Frage Aufschluss zu geben. Seite 371 ihrer Abhandlung sagen sie in der That: „Dieser Versuch scheint uns sehr geeignet zu zeigen, dass die Benzoesäure in dem Bittermandelöl nicht präexistirt, und dass sie nur eine Folge seiner Oxydation ist, da man als Product dieser Reaction eine Flüssigkeit erhält, welche sich mit Wasser in Salzsäure und in Benzoesäure zerlegt. Unserer Meinung nach *giebt es daher in diesem Oel eine Art von Benzoe-Radical (radical benzoïque).*

Eine so auffallende Ansicht, die überdiess sich auf genau angegebene Thatsachen stützte, hätte, wie es uns scheint, besonders zu diesem Zeitpuncte, alle Geister befremden müssen. Man schenkte ihr indess so wenig Aufmerksamkeit, dass selbst diejenigen, welche sie seitdem bestätig-

ten, sich ihrer nicht erinnerten und keine Erwähnung davon thaten. Da dieses Radical nicht isolirt worden war, so gaben wir ihm keinen Namen, und unsere besser unterrichteten Nachfolger machten daraus ein Wesen der Vernunft, das sie durch eine besondere Benennung qualificirten; wir müssen uns aber beeilen und hinzufügen, dass diese Vorstellung unter ihren Händen so fruchtbar an schönen Resultaten geworden ist, dass sie sich in gewisser Art sie aneignen mussten.

Was das Amygdalin betrifft, das kürzlich auch der Gegenstand einiger höchst interessanter Beobachtungen geworden ist, so beschränken wir uns, vorläufig einige Stellen der Abhandlung von Robiquet und Boutron zu citiren.

Es heisst Seite 378: „Fasst man alle erlangten Thatsachen zusammen, so wird man sehen, dass es unmöglich ist, nicht als wahrscheinlich anzunehmen, dass diese Substanz sehr mächtig zur Bildung des aetherischen Oeles beitrage, denn man erinnert sich: 1) dass, wenn diese Substanz *entzogen* ist, sich auf keine Weise mehr in dem Rückstand weder Geruch noch Geschmack entwickeln lässt; 2) dass die Benzoesäure weder in den Mandeln noch in dem Oel selbst präexistirt; 3) dass sowohl das Oel als auch unsere krystallinische Materie, durch Behandluug mit Salpetersäure, Benzoësäure liefern. Bemerken wir noch, dass alles folgende zur Bestätigung beiträgt, dass das Amygdalin ein neues unmittelbares Product ist und dass es folglich präexistirt.

Im Jahr 1832 machten Wöhler und Liebig eine erste Arbeit von der höchsten Wichtigkeit bekannt[1]),

---

[1]) Diese Annalen B. III, 249, u. Ann. de Chim. et de Phys. B. 41.

deren Grundideen einen neuen Weg öffneten, der jeden Tag mit mehr Erfolg durchlaufen wird, und der schon zu sehr bemerkenswerthen Resultaten geführt hat. Sie haben selbst zwei neue, sehr sonderbare Producte entdeckt, deren Eigenschaften und Zusammensetzung sie feststellten. Das Benzamid nämlich und das Benzoin, welches letztere schon von Robiquet und Boutron bezeichnet wurde, und dass man durch Einwirkung von Kali auf das Oel erhält. Die letzte Arbeit über die bitteren Mandeln von Wöhler und Liebig trägt, wie die vorhergehende, das Siegel ihrer tiefen Kenntnisse, aber wenn wir uns nicht sehr irren, so sind sie weit entfernt, eine genaue Vorstellung von der Arbeit gegeben zu haben, welche ihnen als Ausgangspunct gedient hat.

Es ist das Amygdalin, welches diessmal der Gegenstand ihrer Untersuchungen war. Diese Herren hatten die glückliche Idee, ohne dass man voraussehen kann, wie sie ihnen eingegeben wurde, dieses Product mit der Emulsion von süssen Mandeln zusammenzubringen, und sie fanden, dass diese Flüssigkeit, fast unmittelbar nach diesem Zusatz, sowohl den Geruch wie den Geschmack des Bittermandelöls erhält; noch mehr, diese Mischung lieferte bei der Destillation Blausäure und aetherisches Oel. Sie leiten alle diese Erscheinungen von der Einwirkung des Eiweisses der Mandeln auf das Amygdalin ab, konnten indessen nichts Aehnliches mit dem Eiweiss von anderen Vegetabilien hervorbringen. Nach ihren Beobachtungen geht die Zersetzung des Amygdalins nur durch das Emulsin im löslichen Zustande vor sich, so wie es sich in den Mandeln vorfindet; aber die Siedhitze zerstört oder lähmt den Körper, welcher auf das Amygdalin wirkt, während das durch Zusatz von Alkohol in einer Emulsion erzeugte Coagulum, wenn es von Neuem

in Wasser aufgelöst wird, die Wirkung auf das Amygdalin beibehält. Die mit hinreichendem kaltem Alkohol gewaschene Bittermandelkleie bewährt die Fähigkeit, auf Amygdalin zu wirken; kochender Alkohol benimmt sie ihr aber gänzlich, nach diesen Herren sehr günstige Resultate für die Präexistenz des Amygdalins.

Man ersieht aus dieser kurzen Auseinandersetzung, welch grosser Zusammenfluss von Anstrengungen erforderlich war, um unsere Kenntnisse über diesen Punct einige Grade hinauszurücken, man sieht aber auch, wie viel noch zu thun übrig bleibt, das äusserste Ziel zu erreichen.

Zwei sehr hervorspringende Puncte gehen aus unserer letzten Arbeit über die bitteren Mandeln hervor. Der eine wäre die Präexistenz des Benzoeradicals in dem aetherischen Oele, der andere die Entdeckung des Amygdalins und seine als sehr wahrscheinlich bezeichnete Mitwirkung zur Erzeugung des Oeles und gleichwohl wurden diese beiden Hauptthatsachen, weit entfernt, als Ausgangspuncte angeführt zu werden, von den Herren Wöhler und Liebig verkannt oder herabgesetzt. Um diese letztere Vermuthung zu rechtfertigen, bemerken wir zuerst, dass W. und L. unsere Arbeit in ihrer ersten Abhandlung kaum erwähnten, und dass sie bei der Einwirkung des Chlors auf das aetherische Oel weder unsere Versuche noch die daraus gezogenen Schlüsse citirten, in der Art, dass alle diejenigen, welchen unsere Arbeit nicht gegenwärtig ist, selbst nicht vermuthen, dass wir etwas Aehnliches gethan haben. Vielleicht wird man uns entgegnen, dass es Mangel an hinreichender Klarheit und Deutlichkeit in unseren Beschreibungen ist, und dass wir nicht die Gabe haben, uns verständlich zu machen; wir haben indessen S. 368 angeführt, dass wir uns be-

sonders bemühten zu untersuchen, ob die Benzoesäure fertig gebildet in dem Oel vorhanden sey oder ob es nur ihre Elemente enthalte, und sagen wir nicht ausdrücklich, dass wir nur unter dieser Voraussetzung die Reaction des Chlors studirt haben?

Wir suchen gewiss nicht das Verdienst der Arbeit der Herren Wöhler und Liebig zu schmälern, wir haben zu sehr an uns selbst die Schwierigkeiten des Gegenstandes schätzen lernen, um uns nicht vor so schönen Resultaten zu neigen; aber geben diese Herren wenigstens zu, dass der erste Schritt gethan war, und dass der lichte Punct, so schwach als er ihnen auch erscheinen mochte, sie dennoch hinreichend leitete, um den zweiten Schritt zu thun.

Wenn wir die Herren Wöhler und Liebig recht verstehen, so glauben sie, dass wir das Amygdalin als nicht präexistirend betrachtet haben, sondern nur als das Resultat der Einwirkung der Elemente des aetherischen Oeles, wenigstens das flüchtige Princip, welches kochender Alkohol zerstört; diess war aber niemals unsere Vorstellung, und wir glauben nicht, dass irgend ein anderer Chemiker sie so verstanden hat wie diese Herren. Soubeiran sagt in der That in seiner Pharmacopoe B. I, S. 530: „Die bitteren Mandeln enthalten dieselben Stoffe wie die süssen, und ausserdem eine krystallinische, *Amygdalin* genannte Materie und ein gelbes scharfes Harz. Man hat zu den Bestandtheilen der bitteren Mandeln Blausäure und ein flüchtiges Oel gezählt, aber diese beiden Körper präexistiren in den Samen nicht.“ Man sieht leicht, dass Soubeiran deutlich die Stoffe, welche präexistiren, unterscheidet von denen, welche nicht präexistiren, und dass er, wie wir, das Amygdalin in die erstere Categorie eintheilt.

Es schien uns also die Präexistenz des Amygdalins bestimmt dargethan, und wir nehmen an, dass es zur Bildung des aetherischen Oeles beitrüge, erklärten aber, dass wir nicht wüssten, unter welchem Einflusse, durch welche Reaction diese Umwandlung vor sich ginge. Es können einige unserer Ausdrücke, wir gestehen diess gerne, unbestimmt seyn, weil uns positive Thatsachen mangelten, um über gewisse Puncte eine entscheidende Meinung zu äussern. Wir sind weit entfernt es zu bedauern, da diese Unbestimmtheit diese Herren zur Ausführung der schönen Arbeit veranlasst hat, welche sie publicirt haben und die sehr gewiss noch andere über den nämlichen Gegenstand herbeiführen wird; denn seyen wir überzeugt, dass noch nicht Alles gesagt ist, und vielleicht können wir unmittelbar den Beweis dazu liefern. In der That, nachdem wir gefunden hatten, dass die durch kochenden Alkohol erschöpfte und mit Wasser befeuchtete Bittermandelkleie bei ihrem Zusammenbringen mit Amygdalin und andern durch dasselbe Lösungsmittel extrahirten Producten kein Oel mehr liefere, so glaubten wir daraus schliessen zu können, dass der Alkohol irgend einen Stoff entziehe oder zerstöre, da uns bei Vereinigung von Allem, was uns übrig war, noch irgend etwas fehlte, um die nämliche Reaction zu Stande zu bringen. Die Herren Wöhler und Liebig hatten, wie gesagt, die glückliche Idee, das Amygdalin mit der Emulsion von süssen Mandeln zusammen zu bringen, und sie haben das gefunden, was wir vergeblich suchten, den für uns verborgenen Körper, der durch seine Einwirkung auf das Amygdalin es in Oel umwandelt. Wir sind indessen, alles betrachtet, nicht weiter vorgeschritten, denn alles beschränkt sich auf die Angabe, dass der Körper, welcher in der bitteren Mandel die Umwandlung des Amygdalins in Oel

bewirkt, sich auch in der süssen Mandel befindet. Man sagt uns, es ist das Emulsin oder vielmehr das vegetabilische Eiweiss, welches diese so sonderbare Wirkung des Eiweisses bedingt; diess ist wenig wahrscheinlich, denn man hat vergeblich vegetabilisches Eiweiss, von anderem Ursprunge, versucht. Von unserer Seite haben wir eine grosse Anzahl von fruchtlosen Versuchen in dieser Beziehung gemacht.

Diese Herren glauben, dass, wenn die durch kochenden Alkohol erschöpfte Bittermandelkleie nicht mehr auf Amygdalin wirkt, diess daher rührt, dass das Eiweiss coagulirt und unlöslich geworden ist; nichts destoweniger, man beachte es wohl, löst sich dieses vorgebliche Eiweiss, von dem wir in unserer Abhandlung angaben, dass es von dem gewöhnlichen Eiweisse differire, sehr leicht in kaltem Wasser, nachdem kochender Alkohol darauf eingewirkt hat; diese Auflösung wird reichlich durch Gerbestoff präcipitirt, gerinnt beim Kochen in Wasser, giebt durch Einwirkung von Alkalien Ammoniak, und das Coagulum liefert in der Hitze alle Producte stickstoffhaltiger Substanzen. Man kann also nicht läugnen, dass dieses Product dem Eiweisse näher steht als jedes andere, und doch übt es nicht die geringste Wirkung auf das Amygdalin aus, man hätte also einigen Grund zu vermuthen, dass es nicht das Eiweiss ist, welches diese so bemerkenswerthe Rolle spielt.

Es suchten diese Herren wirklich festzustellen, dass es ein von Eiweiss verschiedener Körper wäre, ein Princip sui generis, das sie *Emulsin* nannten, und sie verstehen darunter den in kaltem Wasser löslichen Antheil der Mandeln; allein sicher löst sich mehr als eine Substanz auf, und diese Herren haben nothwendig mit einem sehr complicirten Körper operirt. Man muss also nun,

wenn man weiter gehen will, dieses Agens isoliren und es in allen seinen Reactionen studiren. In Erwartung, dass man sich dieser Untersuchung widmen wird, sind wir ziemlich geneigt zu glauben, dass es eine Art von Diastase oder Ferment ist, welches diese für uns so neue Eigenschaft besitzt, eine so vollkommene und so plötzliche Metamorphose zu bewirken. Man wird sagen, dass uns eine solche Sprache in die Unsicherheit wieder zurückwirft, aber in den Wissenschaften genügen Halbgründe nicht, und wenn man die Wahrheit nicht völlig erreicht zu haben glaubt, so muss man sich neuen Muthmassungen hingeben, wenn man versuchen will ihr näher zu rücken. Man bilde sich übrigens nicht ein, dass die von uns ausgedrückte Idee grundlos sey; wir haben, bei unserer letzten Arbeit, die nur durch den schlechten Gesundheitszustand von einem von uns unterbrochen wurde, einen Versuch in Gang gesetzt, der nicht beendigt wurde. Wir machten ein Gemenge von Hefe oder Ferment, Zucker, Amygdalin und Wasser; alles wurde in eine Flasche gebracht und mehre Monate hingestellt. Die Person, welche sie entpfropfte, wurde fast durch den intensen Blausäuregeruch erstickt, der sich daraus entwickelte.

Die letzte Abhandlung der Herren Wöhler und Liebig rief uns dieses Resultat zurück, und wir konnten es sehr oft wieder hervorbringen, wenn nicht mit gleichem Erfolg, doch deutlich genug um zu sehen, dass eine positive Reaction statt fand. Seitdem haben wir Amygdalin mit einer Auflösung von Diastase zusammengebracht, und nach einigen Tagen entwickelte sich ein sehr entschiedener Bittermandelgeruch, der lange und immer sehr intensiv anhielt; allein dieser Versuch glückte uns nur mit Diastase von Hrn. Payen, welche keine

Einwirkung von Wärme erlitten hatte. Man wird sich vielleicht erinnern, dass man nach unserer Darstellungsmethode des Amygdalins, die übrigens dieselbe ist wie sie seitdem von Wöhler und Liebig vorgeschrieben wurde, als Rückstand der alkoholischen Auszüge eine sehr dicke braune Auflösung erhält, die vollkommen geruchlos ist, schwach bitter aber ziemlich zuckerig schmeckt und die wirklich unkrystallisirbaren Zucker und sehr wahrscheinlich eine beträchtliche Menge Amygdalin enthält, das aus dieser klebrigen Flüssigkeit nicht krystallisiren konnte. Wir hatten ungefähr 500 Grammen dieser Rückstände in einem Gefässe eingeschlossen, und als es nach mehreren Jahren geöffnet wurde, entwickelte sich ein so heftiger Geruch nach bitteren Mandeln aus, dass man Oel daraus zu gewinnen versuchte. Durch Destillation erhielt man auch mehrere Grammen davon, und bemerkenswerth ist, dass das auf diesem Oel schwimmende Wasser nicht bloss unmittelbar, sondern auch mit der Zeit, keine Spur von Blausäure entwickelte. Wenn man annimmt, dass dieses aetherische Oel aus dem Amygdalin entstanden ist, so muss die Reaction von der verschieden seyn, welche das Emulsin ausübt. Wenn man sich der Entstehung dieses syrupartigen Rückstandes erinnert, so begreift man, dass es sehr wenig wahrscheinlich ist, dass er Eiweiss oder Emulsin enthalten habe.

Man sieht, aus diesen blossen Betrachtungen, dass wenn die Herren Wöhler und Liebig einen Schritt mehr vorwärts bei der Umwandlung des Amygdalins in Oel gemacht zu haben, und dass, wenn sie einen neuen Tag auf diese Frage geworfen haben, gleichwohl nicht Alles aufgeklärt ist, und dass, wir zweifeln nicht daran,

noch vieles zu thun übrig bleibt, um die Dunkelheit völlig zu zerstreuen, von der sie ausgiengen.

(Journ. de Pharm. Dec. 1837, S. 589.)

Erläuterung der vorstehenden Notiz;
von *Justus Liebig.*

Die vorstehende Notiz ist in der Absicht von den Herren Robiquet und Boutron geschrieben worden, um ihre Ansprüche auf einige Entdeckungen zu sichern, welche, wie es diesen verdienten Chemikern scheint, dem Hrn. Prof. Wöhler und mir, mit Unrecht zugeschrieben werden. Wenn ich mich nicht täusche, so soll diese Reclamation darthun:

1) dass die ursprüngliche Idee von der Existenz eines organischen Radicals in dem Bittermandelöl von den Herren Robiquet und Boutron ausgegangen sey, dass sie von ihnen ausgesprochen worden wäre, und dass wir sie zu unserem Eigenthum gemacht hatten, ohne ihnen zukommen zu lassen, was ihnen davon angehöre;

2) dass wir ihnen in Beziehung auf die Präexistenz des Amygdalins in den bitteren Mandeln eine falsche Meinung unterlegt hatten.

Vor allem andern wäre es die grösste Ungerechtigkeit, unbemerkt zu lassen, dass die merkwürdigen Beobachtungen, mit denen uns die Herren Robiquet und Boutron bekannt gemacht haben, die erste und haupt-

sächlichste Veranlassung zu unserer Untersuchung gewesen sind; wir haben diess in unserer Abhandlung deutlich hervorgehoben.

Unsere Arbeit hatte den positiven Zweck, eine gewisse Anzahl, bis jetzt unerklärbarer Erscheinungen aufzuhellen; die Beobachtungen der Herren Robiquet und Boutron waren die Fragen, deren Beantwortung wir versuchten.

Die wichtigste Erfahrung, welche den Herren R. und B. übrigens nicht angehört, ist ohnstreitig das Verhalten des Bittermandelöls an der Luft, wo es, wie man weiss, durch Absorption von Sauerstoffgas Benzoesäure bildet, ich wüsste keine, welche die Aufmerksamkeit in höherem Grade in Anspruch nähme, da alle andern, wo durch Salpetersäure, Chlor etc. ebenfalls Benzoesäure erzeugt wird, lediglich verschiedene Wege sind, um einerlei Endproducte zu erhalten.

Die Herren R. und B., in der Voraussetzung, dass die Benzoesäure in dem Oel fertig gebildet enthalten seyn könne, aber verbunden mit einem Kohlenwasserstoff zu einer Art Aether, versuchten durch Zerstörung dieses Kohlenwasserstoffs vermittelst Chlor die hypothetisch darin enthaltene Benzoesäure blos zu legen. Dieser Versuch war die Veranlassung zu einer Aeusserung, auf welche hin Hr. Robiquet seine Ansprüche über das Vorhandenseyn eines Benzoesäure-Radicals stützt. Er erhielt durch die Einwirkung von Chlor auf blausäurehaltiges Bittermandelöl eine ölige Flüssigkeit von gelber Farbe, welche nach Chlorcyan roch, ferner eine Menge prismatischer Krystalle, welche keine Benzoesäure waren; die ölige Flüssigkeit mit Wasser gekocht, gab Salzsäure und Benzoesäure. Dieser Versuch schien den Herren R. und B. beweisend für die Meinung zu seyn, dass die

Benzoesäure nicht fertig gebildet in dem Bittermandelöl enthalten, sondern eine Folge seiner Oxydation sey. Sie bemerken ferner S. 371 ihrer Abhandlung: Ainsi à notre avis, il y aurait dans cette huile une espèce de radical benzoique.

Welchen Begriff verband nun Hr. Robiquet damals mit dem Wort Radical? Er hat uns darüber nicht in Ungewissheit gelassen, denn in der folgenden Zeile fährt er fort: Cette manière de voir serait tout-a-fait conforme à l'opinion dès longtémps emise par l'un de nous (M. *Robiquet*) relativement aux èthers du deuxième genre, opinion qui consiste à ne point admettre les acides, comme tout formés dans cette sorte de composés. Hr. Robiquet nimmt nämlich an, dass z. B. die Essigsäure in dem Essigaether nicht mehr als solche vorhanden sey, sondern nur ihren Bestandtheilen nach, dass sie mit den Elementen des Aethers zu einem neuen ternären Körper, dem Essigaether zusammengetreten sey. Der Begriff von Radical, den wir entwickelt haben, ist demnach nicht entfernt in der Abhandlung der Herren Robiquet und Boutron enthalten. Was der erstere darunter verstand, ist eine unklare und positiv falsche Ansicht über die Zusammensetzung der Aetherarten, und eine Meinung dieser Art, ausgehend von einem so ausgezeichneten Forscher, war viel eher im Stande gewesen uns irre zu führen, als dass sie uns auf den richtigen Weg hätte führen können. In der That war sein Versuch mit Chlor der einzige, der uns sehr lange im Zweifel über die wahre Natur des Bittermandelöls liess; die Analyse des Bittermandelöls so wie die der Benzoesäure war gemacht, die Bildung der letzteren durch die Oxydation an der Luft genügend erklärt, allein die Entstehung eines krystallinischen Productes durch die Einwir-

kung des Chlors auf das Bittermandelöl, eines Körpers, der kein Chlor enthielt und keine Benzoesäure war, schien unvereinbar mit allen unsern Voraussetzungen. Wir stellten das reine Chlorbenzoyl dar, beobachteten seine Zerlegung mit Wasser; diese Zersetzung wäre in allen andern Fällen entscheidend für seine Natur und Zusammensetzung gewesen, allein der von Hrn. Robiquet und Boutron erhaltene krystallinische Körper zwang uns noch überdiess zu einer Analyse dieser Chlorverbindung.

Man vergleiche nun den Begriff von Radical, der unsere Versuche leitete, mit dem, welchen Hr. R. sich gebildet hatte, und man wird zwischen beiden nicht die geringste Aehnlichkeit finden. Wie konnten wir mit Wahrheit anerkennen, dass die irrigen und sich widersprechenden Ansichten des Hrn. Robiquet uns den Weg erleuchtet hatten, da sie im Gegentheil uns verwirrten und unsere Untersuchungen erschwerten?

Es ist schwer, man kann sagen durchaus unmöglich, zu behaupten, dass gewisse Erklärungen, welche lediglich Folgerungen aus einem bestimmten Princip sind, dass diese Erklärungen entlehnt, hergenommen wären aus andern Arbeiten, die der Auffindung des Princips vorhergingen. Wir machten unsere Versuche über das Bittermandelöl bekannt und Hr. Robiquet findet nun eine Menge Erscheinungen erklärt, die er vor uns beobachtete, viele Beobachtungen findet er berichtigt, und da sich in seiner Arbeit, neben unbestimmten, unbewiesenen und unklaren Aeusserungen, hier und da ein Wort findet, welches Aehnlichkeit besitzt mit Worten, die wir in unserer Erklärung gebrauchen, so hält er dieser Worte

wegen unsere Erklärungen für sein Eigenthum und reclamirt es. Mir ist dieses Verfahren nicht auffallend, weil ich diese schwache Seite des Hrn. Robiquet kenne. Noch nie ist eine Abhandlung über einen Gegenstand bekannt gemacht worden, den Hr. Robiquet irgend einmal in Händen gehabt hat, ohne dass eine Reclamation der Entdeckungen, die ihm von den beschriebenen angehören, von seiner Seite gekommen wäre. Er reclamirte zur Zeit, wo die Herren Dumas und Boullay ihre Versuche über die Aetherarten publicirten, er reclamirte bei der Bekanntmachung unserer Versuche über die Cyanursäure, er reclamirte bei Pelouze's Versuchen über die Zerlegung der Mekonsäure und Gallussäure, und jetzt reclamirt er das Benzoyl. Ich weiss, dass wir selbst die Schuld davon zu tragen haben; hätten wir uns auf eine Widerlegung aller der irrigen Meinungen des Hrn. Robiquet eingelassen, hätten wir die Schwierigkeiten und Hindernisse beschrieben, welche sie in unsern Weg gelegt, nie würde Hr. Robiquet an eine Reclamation gedacht haben.

Hr. Robiquet hat nicht die geringste Vorstellung von dem Wesen einer Arbeit, welche den Zweck hat, eine Wahrheit aufzufinden und nicht auf eine blosse Beschreibung von Beobachtungen und Erscheinungen hinausgeht; neue Beobachtungen fallen dem in Haufen zu, welchem es Vergnügen macht Versuche anzustellen. Grade Linien zu ziehen ist nicht schwer, allein eine Linie von gewisser Länge zu ziehen ist schon eine Aufgabe. Den Zusammenhang einer gewissen Reihe von Erscheinungen der Natur abzufragen, müssen zahllose Versuche angestellt werden, welche man bejahend oder verneinend beantwortet sieht; wieviel verneinende Beantwortungen auf eine bejahende kommen, will ich hier nicht erörtern,

allein es sind sehr viele, desshalb viele, weil uns falsche und irrige Vorstellungen inne wohnen, oder von andern eingeflösst werden, die uns beherrschen und den Blick trübe machen. Wenn man nun zuletzt so glücklich ist, den wahren Zusammenhang, den Faden aufzufinden, an den sich alle Erscheinungen auf eine consequente Weise anreihen, wenn man das Princip, die verborgene Wahrheit entdeckt, hat jetzt ein anderer das Recht, uns dieses Princip, diese Wahrheit streitig zu machen, darf er sich anmassen zu sagen, dass er die Laterne uns in die Hand gegeben, die den dunklen Pfad erhellte? Ist es nicht im Gegentheil thöricht, zu behaupten, dass er das Licht angezündet, wenn dieses Licht seinen Augen nicht sichtbar war? Und diess nach einer Reihe von Jahren, zu einer Zeit, wo das Cyan schon lange entdeckt war, wo alle Welt von nichts anderm als von Radicalen organischer Säuren träumte.

Es kommt mir gerade so vor, als wenn Hr. Kane, Berzelius gegenüber, behaupten wollte, er sey der Entdecker der Aethyltheorie, die ihm abgeschmackter Weise von einigen seiner Landsleute zugeschrieben wird, weil er einmal die Idee hatte, dass man den Aether auch wohl als ein Oxyd betrachten könne, eine Idee, die mit eben soviel Recht von Hrn. Dumas und Boullay in Anspruch genommen wird. Ich wundere mich nur darüber, dass er seine Ansprüche nicht ganz ehrlich desavouirt, denn während des Kampfes hat er sich in den hintersten Reihen gehalten, ja er ist sogar von der einen Seite zur andern übergegangen, und sicher denkt er nicht daran, jetzt, wo der Sieg entschieden ist, sich die Lorbeeren anzueignen.

Mit den Ansichten, welche in den verschiedenen Perioden herrschend sind, ist es eine ganz eigene Sache,

sie gehören niemals einem Individuum allein, sie gehören den Arbeiten aller an, die Erscheinungen sind nicht demjenigen allein verständlich, welcher sie zuerst beobachtete. Ob die Erklärung ausgesprochen wird oder nicht, diess ist ganz gleichgültig, wenn sie der Entdecker nicht ausspricht, so geschieht diess von hundert andern, denen ihre Bedeutung nicht verschlossen ist. Eine *Hypothese* aufzustellen, zu deren Begründung alle Beweise mangeln, wurde bis jetzt stets nur als eine Aeusserung der Eitelkeit oder Schwäche angesehen, von der die Geschichte keine Erwähnung thut, es erscheint immer als ein Unrecht, was einem künftigen Forscher zugefügt wird. Wäre diess nicht der Fall, so dürfte jeder müssige Dilettant in der Chemie sich nur hinsetzen und zahllose Albernheiten mit der Feder zusammensetzen, er würde sicher seyn, nach einigen Jahren für einen grossen Chemiker gehalten zu werden, weil er mit Gewissheit annehmen könnte, dass irgend eine Wahrheit sich unter die Ausgeburten seiner Phantasie verirren würde. Diess nennt man zusammengewürfelte Entdeckungen.

In manchen Fällen halte ich es für bei weitem erspriesslicher für die Wissenschaft, wenn Schlüsse, die zu neuen Entdeckungen führen können, ganz und gar unterdrückt werden, eben weil sie jeder machen kann. Es bleibt alsdann für andere ein gewisser Reiz die Entdeckung zu machen, es bleibt ihnen das Vergnügen und die Befriedigung, die sie stets begleitet, und niemand hat das Recht, denen, welche die Mühe der Arbeit auf sich genommen haben, den Lohn ihrer Anstrengung zu rauben. Ich erinnere mich sehr genau, bei Gelegenheit meiner Versuche über die Zersetzung der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure, mich mit Hrn. Prof. Wöhler berathen zu haben, ob es zweckmässig sey, die Aufmerk-

samkeit auf Zersetzungen ähnlicher Art hinzulenken, oder die Schlüsse, die sich von selbst ergaben, andern zu überlassen. Ich habe sie damals nicht gemacht, und die Folge davon war die Entdeckung einer Menge anderer One, Margaron, Oleon, Camphron, Benzone (Benzin) etc., jeder machte eine Entdeckung für seine eigne Rechnung, und ich glaube, dass schwerlich einer der verdienstvollen Entdecker sich damit abgegeben haben würde, wenn ein anderer von vorn herein die Entdeckung mit Beschlag belegt hätte.

Ich will Hrn. Robiquet durch ein Beispiel beweisen, wie wenig Grund für ihn zu einer Reclamation vorliegt. Prof. Wöhler beschäftigt sich mit mir seit langer Zeit mit einer Untersuchung der Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure. Unzähligemal haben wir diese Arbeit angefangen und eben so oft liegen lassen, ohne die geringste Hoffnung zu einer klaren Einsicht in die Unzahl von sich widersprechenden Erscheinungen zu gelangen. Nichtsdestoweniger haben viele Chemiker darüber Versuche und Beobachtungen bekannt gemacht, Versuche, die als Anhaltpuncte zu einer Erklärung wohl dienen dürften, wie man voraussetzen könnte. Ich fordere nun Hrn. Robiquet auf, in allen diesen bekannten Thatsachen nur einen Schatten von Zusammenhang, den geringsten Schein (lucur) von Erklärung aufzufinden. Was ist purpursaures Ammoniak, was Purpursäure, in welchem Zusammenhang steht die erythrische Säure Brugnatelli's mit der weissen Purpursäure von Vauquelin, wie entsteht purpursaures Ammoniak, was enthält die Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure, in welchem Zusammenhang stehen alle diese Dinge mit den Elementen der Harnsäure, in welchem zu dem Harnstoff, zu dem Allantoin, zur Kleesäure? Wahrlich, er wird

so wenig als wir in dem Vorhandenen auch nur die kleinste Antwort finden. Wir sind so lange im Dunkeln geblieben, bis wir uns entschlossen, die Wege ganz zu verlassen und alle Beobachtungen zu ignoriren, welche vor uns gemacht wurden. Diese Beobachtungen sind von unschätzbarem Werthe nichtsdestoweniger gewesen, weil sie zeigten, dass hier irgend etwas zu finden war, aber ein Verdienst anderer Art besitzen sie nicht. Ich bin aber nicht ungewiss darüber, dass Hr. Robiquet zu Gunsten seines verehrten Lehrers Vauquelin, eine Reclamation machen kann, so wie er es bei der Hippursäure gethan hat, so bald wir unsere Abhandlung bekannt gemacht haben, sobald wir eine alle Erscheinungen umfassende Erklärung gegeben haben werden. Der Schlüssel aber ist es, den wir ihm in die Hand geben, der ihm alsdann das Verständniss von Versuchen öffnet, die ihm ohne denselben eben so verschlossen wie Hrn. Vauquelin waren, und wie sie ihm in diesem Augenblicke noch sind. Auf eine ähnliche Art verhält es sich nun mit der Reclamation des Hrn. Robiquet in Beziehung auf das Benzoyl.

Was die Präexistenz des Amygdalins in den bittern Mandeln betrifft, so ist es möglich, dass wir uns in der Meinung der Herren Robiquet und Boutron geirrt haben, allein ich gestehe, dass bei aufmerksamem Durchlesen ihrer Abhandlung mir es immer noch scheint, als ob ihre Versuche durchaus keinen bestimmten Beweis in sich tragen, dass das Amygdalin in der That fertig gebildet in den Mandeln enthalten ist.

Ich finde die vollständigste Rechtfertigung von allen Vorwürfen und Anklagen, mit denen uns Hr. Robiquet überschüttet, in einer Phrase seiner Notiz, worin er seine Ansicht über die Art entwickelt, auf welche die Zerle-

gung des Amygdalins durch Emulsin wohl vor sich gehen mag, er sagt Seite 20 (s. die Uebers. v. Will):

„In Erwartung, dass man sich dieser neuen Untersuchung widmen wird, sind wir ziemlich geneigt zu glauben, dass es eine Art von Diastase oder Ferment ist, welches diese für uns so neue Eigenschaft besitzt, eine so vollkommne und plötzliche Metamorphose zu bewirken.“

Diese Ansicht gaben also diese ausgezeichneten Chemiker für die ihrige, Niemand vor ihnen ist auf diese neue und eigenthümliche Idee gekommen, und wenn sie später bewahrheitet wird, wenn man also nicht dahin gelangt, den Vorgang auf eine verständliche und klare Weise zu entwickeln, so hat Hr. Robiquet eine neue Veranlassung zu einer Reclamation.

Wir sagten aber Seite 22, XXII. Bd. Ann., S. 209 T. LXIV. der Ann. de Chim. et de Phys.:

„Die kleine Quantität Emulsin, welche nöthig ist um die Zersetzung des Amygdalins hervorzubringen, so wie der ganze Gang der Zerlegung zeigt, dass es sich hier nicht um eine gewöhnliche Zersetzung handelt, sie bietet eine gewisse Aehnlichkeit mit der Wirkung des Ferments auf den Zucker dar, welche Hr. Berzelius einer eigenthümlichen Kraft der katalytischen Kraft zuschreibt.“

Wir erklären ausdrücklich, dass diess keine Reclamation seyn soll.

Zweite Abtheilung.

Analysen organischer Stoffe. Pharmacognosie.

Thatsachen zur chemischen Geschichte der Enzianwurzel;

von *Claude Leconte.*

(Auszug einer der École de pharmacie de Paris den 29. Aug. 1837 vorgelegten Thesis.)

Nach Dioscorides und Plinius rührt der Name der Pflanze von dem illyrischen Könige *Gentis* oder *Gentius* her, der zuerst die Wurzel gegen gewisse epidemische Krankheiten gepriesen zu haben scheint.

Henry suchte daraus das bittere, heilkräftige Princip zu isoliren, indem er die Wurzel durch Auflösungsmittel erschöpfte und nach und nach abschied: durch Aether eine ölartige, riechende und bittere Materie, mit einer anderen klebrigen, wenig bitteren, dem Vogelleim ähnlichen Substanz vereinigt; durch Alkohol eine extractive sehr bittere Substanz, löslich in Wasser, worin er das allein wirksame Princip vermuthet; durch Wasser eine geschmacklose, schleimig-gummige Materie.

Zu derselben Zeit ohngefähr beschäftigten sich Guillemin und Foecquemin mit der Untersuchung der Enzianwurzel, und das darauf folgende Jahr nahmen Henry und Caventou die Arbeiten darüber wieder auf; sie isolirten das wirksame Princip, welchem sie den Namen Gentianin gaben. Ausserdem bestätigten sie noch

die Gegenwart von Vogelleim, einem fixen Oel, einer nicht bestimmten Säure, einem riechenden nicht isolirten Princip, unkrystallisirbarem Zucker, Gummi, einem gelben Farbstoff und Holzfaser. Später fand Planche noch ein flüchtiges, Ekel und eine Art Trunkenheit hervorbringendes Princip und neuerlich Denis pectische Säure.

Die Erfahrungen des Verfassers, der aus Auftrag von Soubeiran Gentianin darstellte, sind folgende: Wasser- und alkoholfreier Aether liefert mit gepulverter und völlig trockener Enzianwurzel eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein sehr wenig bitteres Product hinterlässt, das ausserordentlich klebrig ist, ohne krystallinisches Ansehen und aus Vogelleim, Oel und Gentianin zusammengesetzt ist. Bediente man sich feuchter Substanzen, so war immer eine braune, äusserst bittere, saure, in Alkohol und theilweise in Wasser lösliche Substanz beigemischt, die aus einer Art von harzigem Extractivstoff, einer stark Lackmus röthenden Säure und einer sehr bitteren, zerfliesslichen Materie zu bestehen schien.

Behandelt man Enzian mit kochendem Alkohol von 40°, so erhält man eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein äusserst bitteres Extract liefert, das aus fixem Oel, gelber krystallisirbarer Materie, Harz, Zucker, freier Säure und bitterem Extractivstoff besteht. Bei kaltem Alkohol ist das Extract weniger gefärbt und enthält auch weniger Harz. Wasser nimmt daraus bitteren Extractivstoff, Zucker und die Säuren auf, hinterlässt weisse Flocken von fixem Oel und die gelben Krystalle mit etwas Harz verbunden. Durch kochenden Alkohol von 30° sind letztere Producte leicht zu trennen.

Wasser benimmt der Enzianwurzel, durch eine Maceration, alle Farbe und einen grossen Theil ihrer Bitterkeit. Alkali enthaltendes Wasser bewirkt diess noch schneller. Alkohol entzieht dem Enzian alle bittere Materie; Aether aber nur Spuren.

Gentianin. Unter dem Namen Gentianin, welchen Henry und Caventou der gelben, krystallinischen Materie gaben, macht man sich die Vorstellung, dass diese Substanz die Ursache der Bitterkeit des Enzians und sein wirksames Princip sey. Da dieses Gentianin nun durch wiederholtes Krystallisiren von allem Bitterstoff befreit werden kann, und das Wort Gentianin lange Zeit dem bitteren Principe des Enzians angehörte, so schlägt der Verfasser dafür den Namen *Gentisin* vor, von dem illyrischen König Gentis, dessen Andenken das Genus Gentiana gewidmet ist, abgeleitet. Zur Darstellung des Gentisins behandelt der Verfasser die gröblich gepulverte und getrocknete Enzianwurzel wiederholt mit Alkohol von 40°, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten werden destillirt, das Extract mit Wasser behandelt, welches den bitteren Extractivstoff, die freie Säure und den Zucker auflöst und die fette Materie mit Gentisin verbunden zurücklässt. Man sammelt diesen Niederschlag, wäscht, trocknet, und behandelt ihn mit kochendem Alkohol von 30°, der nur die gelbe krystallisirbare Materie auflöst. Enthält das beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen krystallisirte Gentisin noch etwas Oel, so lässt sich dieses durch etwas Aether entziehen. Durch Wiederauflösen in kochendem Alkohol von 30° erhält man es in vollkommen reinen, schönen, gelben Krystallen. Es wurde niemals mehr als ein Tausendtel Product erhalten.

Das Gentisin ist blassgelb, in langen Nadeln krystallisirt und ausserordentlich leicht; geschmacklos, ohne Wirkung auf den Organismus; man kann ungestraft mehrere Grammen davon nehmen. An der Luft erleidet es keine Veränderung; bei 100° verliert es nichts an seinem Gewicht; in einem Oelbade auf 250° wird es nicht zersetzt. Bei ohngefähr 300° wird es schwach bräunlich und verflüchtigt sich noch nicht. Vorsichtig über einer Spiritusflamme erhitzt, entwickelt es einige gelbe Dämpfe, die sich in dem kalten Theil des Gefässes verdichten. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt es sich mehr und mehr, und schmilzt wie eine fette Substanz.

Wasser löst vom Gentisin bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,020 pCt., kochend nur 0,026 pCt. Setzt man dem Wasser ein wenig Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure zu, so wird die auflösende Kraft nicht vermehrt. Bei sehr wenig Alkali dagegen nimmt die Flüssigkeit bald eine schöne gelbe Farbe an, und die Krystalle lösen sich vollkommen auf.

110 Th. Alkohol von 30° lösen 0,20 Gentisin bei gewöhnlicher Temperatur; kochend lösen sich 1,12, welche sich beim Erkalten in schönen gelben Nadeln wieder absetzen. Alkohol von 40° löst 1,60 in der Siedhitze, bei gewöhnlicher Temperatur aber nur 0,22. Reiner Aether löst nur 0,050 pCt. auf. Die Alkalien lösen es ohne Veränderung und bilden damit krystallisirte Verbindungen, welche als wirkliche Salze zu betrachten sind. Sie zersetzen sich aber sehr leicht, und da nur ein einziges Salz untersucht wurde, so wagte der Verfasser nicht, dem Gentisin den Namen Gentisinsäure zu geben, der ihm vielleicht besser zukäme. Wie viele Farbstoffe, scheint es gegen Basen wirklich sich als eine Säure zu verhalten.

Verdampft man eine Auflösung von Gentisin in Aetznatron fast vollständig, so erhält man eine krystallinische Masse, die sich zum Theil in kochendem Alkohol von 30° auflöst und sich beim Erkalten in langen, goldgelben Nadeln wieder absetzt. Diese Krystalle verlieren bei 100° 25 pCt. an ihrem Gewichte und werden röthlich; bei 250° bräunen sie sich ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur tritt Schwärzung und Entzündung ein, und es bleibt eine weisse Asche als Rückstand von der Form der Krystalle. Beim Rothglühen schmilzt der Rückstand und bildet beim Erkalten eine harte Masse, welche kohlensaures Natron ist. Das gentisinsaure Natron ist in Wasser löslicher als Gentisin, aber es wird durch diese Flüssigkeit zersetzt in Gentisin, das sich niederschlägt, und in Natron, das bald in kohlensauren Zustand übergeht. — 110 Th. kochender Alkohol von 30° lösen 10,5 gentisinsaures Natron, und in der Kälte 7,0. Es setzen sich Krystalle von Gentisin daraus ab und Natron bleibt in Auflösung. Die Auflösung des gentisinsauren Natrons ist von einer schön gelben Farbe. Lässt man Kohlensäure durchströmen, so entfärbt sich die Flüssigkeit, es setzt sich sehr weisses Gentisin ab, das aber beim Trocknen wieder gelb wird.

Durch Verbrennen des gentisinsauren Natrons in einem Platintiegel und Zusatz von Schwefelsäure, wurde der Natrongehalt bestimmt. Das gentisinsaure Natron besteht, nach wiederholten Versuchen, aus 6,81 Natron und 93,19 Gentisin. Die Wirkung der concentrirten Säuren auf das Gentisin bietet nichts Bemerkenswerthes dar. Der Verfasser führt noch an, dass sich das Gentisin, im Widerspruch mit Hrn. Trommsdorff's Angaben[1]),

---

[1]) Annal. der Pharmac. XXI, 134.

nicht sublimiren lasse, ohne dass sich ein grosser Theil davon zersetzt; eben so soll es die kohlensauren Alkalien nicht zersetzen.

Vogelleimartige Materie des Enzians. Der Vogelleim des Enzians unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Vogelleim durch seine Farbe, Schmelzbarkeit, Geruch und Zusammensetzung. Er ist von weicher sehr zäher Consistenz, bald gelb, bald grünlich, von schwachem, enzianartigem Geruch; geschmacklos, schmilzt bei 50°. Unlöslich in Wasser und Alkohol von 30°, aber leicht in Oelen, Terpenthinöl und Aether. Nach einigen Versuchen schliesst der Verfasser, dass der Vogelleim des Enzians ein Gemenge aus fixem Oel, Wachs und Kaoutschuck sey. Man erhält ihn leicht durch Behandeln des trockenen Enzians mit reinem Aether, und Ausziehen der gelben Krystalle und des Oels mit Alkohol von 40°.

Bitteres Princip des Enzians. Behandelt man das alkoholische Extract der Enzianwurzel mit kaltem Wasser, so erhält man einerseits aus Gentisin, Harz und fettem Oel bestehende Flocken, anderseits eine Flüssigkeit von ausserordentlicher Bitterkeit, die stark Lackmus röthet. Durch Präcipitation mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man zwei verschiedene Producte. Der Bleiniederschlag enthält die Materie, welcher die Flüssigkeit ihre Acidität verdankt. Man kann sie durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die Flüssigkeit, in der der Bleiniederschlag gebildet wurde, enthält das bittere Princip. Durch Niederschlagen des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff und Concentriren der Flüssigkeit im Wasserbade erhält man ein zugleich bitteres und zuckeriges Extract, das bis auf einige Flocken in Wasser löslich ist. Aether scheidet daraus eine farblose,

fette Materie ab, von stark aromatischem Geruch, die aus Oel, riechendem sehr bitterem Harz und Wachs besteht.

Betrachtungen über die pharmaceutischen Zubereitungen des Enzians.

Destillirtes Enzianwasser. Es wird wenig angewendet und verdiente nicht vergessen zu werden, da es, nach den Beobachtungen von Planche einen weinigen und ekelerregenden Geruch besitzt, und nach mehrmaliger Cohobation, Ekel und selbst eine gewisse Trunkenheit verursachen soll. Der Verfasser erhielt von 1 Th. trockener gemahlener Wurzel, die 24 Stunden mit der Hälfte Wasser befeuchtet war, im Dampfapparat von Soubeiran 4 Theile eines hellen destillirten Wassers von starkem Geruch und piquantem Geschmack.

Auflösung durch Wasser. Kaltes Wasser entzieht der Enzianwurzel den Bitterstoff, den Zucker, Gummi, eine Portion pectische Säure, das saure Princip, das Gentisin, etwas Fett und Harz, wie auch einen Antheil der riechenden und flüchtigen Materie. Heisses Wasser bewirkt in der Infusion das nämliche, nur wird etwas mehr Harz aufgelöst. Beim Kochen wird viel pectische Säure, Harz und fette Materie aufgenommen. Hiernach ist kaltes oder laues Wasser zur Auflösung der wirksamen Bestandtheile des Enzians sehr geeignet, und man sollte davon bei Bereitung des Extracts und des Syrups Gebrauch machen.

Auflösung durch Alkohol. Starker oder schwacher entzieht der Enzianwurzel alle Bitterkeit; zum pharmaceutischen Gebrauche nimmt man gewöhnlich Alkohol von

22°, der zwar mehr andere, vom Bitterstoffe abweichende, Materie auflöst, was übrigens ohne Wichtigkeit ist. Die Enziantinctur enthält den Bitterstoff, den Zucker, das Gummi, die Säure, das Gentisin und die fetten, harzigen und riechenden Materien.

Schlüsse. 1) Das Gentianin, welches als das bittere Princip des Enzians betrachtet wurde, enthält im Gegentheil nur einen geringen Antheil von der Bitterkeit der Wurzel. Es besteht aus Gentisin oder der geschmacklosen, krystallinischen Materie und wechselnden Verhältnissen von der bitteren, fetten und riechenden Materie.

2) Die krystallinische Substanz des Enzians, das Gentisin besitzt keine Bitterkeit und ein deutlich saures Verhalten; es ist als der Farbstoff der Enzianwurzel zu betrachten.

3) Der Vogelleim des Enzians besteht aus Wachs, Oel und Kaoutschuck.

(Journ. de Pharm. Septbr. 1837. p. 365)

Tropaeolum majus, dessen chemische Untersuchung;

von Apotheker *Müller* in Medebach.

Man weiss, dass diese Pflanze im Jahre 1684 zuerst von Peru nach Europa kam; dass dieselbe von Linné zur Octandria Monogynia seines Pflanzensystems und von andern Botanikern zu den Geraniaceen, Cardamindeen,

und von Jussieu zu einer eigenen Gattung der Tropaeoleen gezählt wird, und deren Beschreibung sich in allen botanischen Handbüchern findet. Man weiss ferner, dass die reifen mit Essig eingemachten Samen die Capern in manchen Gegenden ersetzen.

Es ist schon manches Naturforschers frommer Wunsch gewesen, dass, so wie viele andere wirksame Pflanzen auch diese Pflanze eine nähere Beachtung und Anwendung verdiene, da selbe sich wegen ihres aromatischen und reizenden Princips als Antiscrophulosum und vorzüglich als Antiscorbuticum auszeichnet, wesshalb die gegenwärtig angestellte chemische Untersuchung auch nur bezweckt, diese vorzügliche Pflanze dem ärztlichen Publicum nochmals zu empfehlen, und wünscht der Verfasser, dass man ihr einen würdigern Platz, wie bisher, anweisen möge.

Die Analyse derselben wurde auf die gewöhnliche, Jedem bekannte Weise angestellt, nämlich durch Destillation der verschiedenen Theile der Pflanze mit destillirtem Wasser, Behandlung derselben mit Aether, Alkohol, destillirtem kalten und siedend heissem Wasser, mit Hydrochlorsäure, Kaliumoxydhydrat und endlich Einäscherung des Rückstandes, wesshalb man sich, da es für den Leser nur ermüdend seyn kann, einer Beschreibung derselben enthält.

Als Bestandtheile der ganzen Pflanze wurden in 2000 Theilen ermittelt:

Aetherisches Oel	43,5
Fettes Oel	7,25
Tropaeolsäure	17,50
Schwefel	3,5
Eiweissstoff	59,50
Weichharz	50,25

Hartharz	9,5
Amylon	25,0
Bitterer Extractivstoff . . .	179,5
Künstliches Gummi	21,0
Eisengrünender Gerbestoff .	7,5
Gummi	76,5
Phyllochlor	79,0
Verhärteter Eiweissstoff . .	50,0
Färbender Extractivstoff . .	35,0
Mangan- und Eisenoxyd . .	9,5
Schwefelsäure	11,5
Aepfelsäure	0,125
Salzsäure	58,0
Kalk	17,25
Kali	3,125
Kieselerde	45,0
Thonerde	1,5
Pflanzenfaser	92,50
Feuchtigkeit	64,6
Verlust	44,0

Man wird aus diesen Resultaten ersehen, welche vorzügliche Bestandtheile diese Pflanze gegen andere ihr nahe stehende besitzt. Die wirksamern, das aetherische Oel und die eigenthümliche Säure, welche ich Tropaeolsäure nenne, finden sich in der ganzen Pflanze verbreitet, vorzüglich aber in den ausgebildeten Früchten (Triakeniis) und namentlich in den Samenhülsen. Durch Destillation mit Wasser oder Behandlung mit Aether und Alkohol lassen sich sehr kräftige Arzneimittel darstellen. Das aetherische Oel von gelber Farbe hat einen eigenthümlichen, starken aromatischen, die Nase und Augen ausser-

ordentlich reizenden Geruch und einen sehr scharfen brennenden Geschmack. Auf die Haut gestrichen bringt es nach einigen Minuten bedeutendes Brennen und Röthung hervor, gleich dem Ol. Sinapeos, jedoch in weit höherm Grade.

Die Tropaeolsäure lässt sich am besten mittelst Aether oder Alkohol darstellen, indem man das Kraut oder Früchte in der Real'schen Presse durch öfter wiederholtes Aufgiessen bis zur Erschöpfung extrahirt, die dunkelgrüne Flüssigkeit hierauf bis auf ein Drittel abdestillirt, und, um das aetherische Oel und Harz zu trennen, mit siedend heissem destillirtem Wasser vermischt, aufkocht, filtrirt und gelinde verdunstet, wodurch die Säure in feinen nadelförmigen Krystallen gewonnen wird.

Dieselbe ist blendend weiss, röthet Lackmus sehr stark und verbindet sich, nach meinen bisherigen Versuchen, mit Kali und Natron zu krystallisirbaren Salzen.

Eine wiederholte Darstellung einer grössern Menge des Oels sowohl als der Säure wird mich in den Stand setzen, die Eigenschaften und Verbindungen derselben aufs genaueste studiren zu können, und wird es mir alsdann zum Vergnügen gereichen, dieselben zu veröffentlichen.

Dritte Abtheilung.

Practische Pharmacie. Miscellen.

Schwefelbadkugeln.

Sogenannte Boules Barègiennes, oder Kugeln zu künstlichen Schwefelbädern, werden anstatt der gewöhnlichen Schwefelleber in Pulverform, aus der folgenden Mischung bereitet. 8 Th. Schwefelkalium, 4 Th. Kochsalz, 1 bis 1 $^1/_2$ Th. Extractum Saponariae (oder ein anderes wohlfeiles Extract) und 1 Th. Leim. Die Kugeln werden 1 $^1/_2$ Unzen schwer und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie riechen nicht als bis sie aufgelöst werden. Auch soll die Badflüssigkeit, worin eine solche Kugel gelöst ist, nicht stark riechen, noch beim Ablaufen die Nachbarschaft belästigen. Beim Gebrauche nimmt man eine Kugel in die Hand und vertheilt sie im Wasser durch Malaxiren. Das Extract und der Leim soll die Baregine in den Quellen von Barèges ersetzen (?).

(Fror. Not. 1837. Nr. 67.) *

Brausepulverbecher.

Hr. Batka hat die glückliche Idee ausgeführt, einen Becher zum Gebrauche von Brausepulvern mit einer Zwischenwand zu construiren, so dass die beiden Flüssigkei-

ten, Natron Bicarbonat und Wein- oder Citronensäure sich erst im Munde vermischen und dadurch sicher in den Magen gelangen, ohne vorher den grössten Theil ihrer Kohlensäure verloren zu haben. Sicherlich ist diese Art jene Pulver einzunehmen angenehmer, als das Natronbicarbonat und die Weinsteinsäure einzeln aufgelöst hintereinander zu nehmen, weil beide Flüssigkeiten getrennt einen unangenehmen Geschmack haben, und die reine Weinsäure sogar die Zähne stumpf macht. Diese Becher werden ohne Zweifel vielfach gebraucht werden, wenn sie einmal im Wege des Handels in jedem Glasladen anzutreffen sind. Der Gebrauch der Brausepulver nimmt in den höhern Klassen der Gesellschaft immer mehr zu, nicht nur als Diäteticum, sondern sogar als Erfrischungsmittel im Sommer. Die reisenden Engländer führen das „Bicarbonat of Soda" und das „Tartaric acid" in ganzen Pfunden mit sich im Koffer, und geniessen das Brausegetränk, wie man sonst Mineralwasser zu trinken pflegt. So lange diese gläsernen Brausebecher des Hrn. Batka nicht überall verbreitet seyn werden, wird man sich ohne Zweifel der lackirten Becher aus Blech mit gleichem Vortheile bedienen können. Eine Annehmlichkeit ist es noch, dass man nicht genöthigt ist, die ganze Portion des aufgelösten Pulvers in einem hastigen Zuge zu verzehren, indem beim Absetzen des Bechers vom Munde die Flüssigkeiten wieder vollkommen geschieden bleiben. *

Wasserdampf als Brennmaterial.

Es war längst aus Versuchen bekannt, dass Wasserdampf durch glühende Kohle bei einer gewissen Temperatur zersetzt werde, wobei der Sauerstoff als Verbrennen unterhaltend, der Wasserstoff aber als neues Brennmaterial fungiren soll. Auf diese Erfahrung gründete ein gewisser **Rutter** eine Methode, welche auch in England patentirt wurde, wobei eine enorme Ersparniss an Brennmaterial durch Wasser herbeigeführt werden soll. Die damit angestellten Versuche sind jedoch in technischer Beziehung alle fehlgeschlagen. Es ist nicht zu läugnen, dass selbst dieses Ausbleiben von Erfolg die Sache nicht ganz zur Seite bringen konnte; denn bei Versuchen von so schwieriger Natur, bei denen eine kleine Modification oft Wunder thut, kömmt man dadurch nicht sobald zum Ziele, weil durch die Kostspieligkeit der Anlagen öfter eine Sache aufgegeben wird, ehe sie durchprobirt ist.

Dr. **Fyfe** hat nun diese Sache vom wissenschaftlich practischen Standpuncte wieder aufgenommen, und dieselbe so weit aufgehellt, dass man darüber ein Urtheil bilden kann. Zunächst musste er über die Natur der Zersetzung selbst Versuche anstellen, indem darüber keine genügende Thatsachen vorhanden waren, und man nicht einmal die Natur des entwickelten Gases genau ermittelt hatte. Er leitete nun Wasserdampf durch eine Porcellanröhre, welche theils mit Holzkohlen, theils mit Koaks gefüllt war, und in einen Windofen zum Rothglühen gebracht war. Das erhaltene Gas trübte das Kalkwasser und erlitt eine Volumveränderung von 18 pCt. Das spec. Gewicht des Gases nach Abscheidung der Kohlensäure ist 0,47 bis 0,48. Es verbrennt an der Luft mit blauer Flamme und erzeugt Kohlensäure und Wasser

Selbst mit dem 4fachen Volum Sauerstoffgas vermischt detonirt das Gas noch durch den electrischen Funken, kann also nicht Grubengas seyn, welches diess schon bei $2^1/_4$ Volum Zusatz nicht mehr thut. Mit Chlor vermischt erzeugt das Gas am Sonnenlicht Kohlensäure und Wasser. Es ist demnach das fragliche Gas ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, und zwar im Verhältniss von 2 : 1, obgleich kleine Abweichungen bei mehrfachen Wiederholungen vorgekommen sind. Durch Kalium konnte der Sauerstoffgehalt nicht nachgewiesen werden; dasselbe fand aber auch bei einem künstlichen Gemenge von beiden Gasarten statt. Es wurden nun Versuche über die eigentliche Heizkraft angestellt und dabei Wasser über Kohlen zum Kochen gebracht, durch welche man abwechselnd Wasserdampf streichen liess, und wiederum nicht. Das Wasser kochte in allen Fällen rascher, wenn die Wasserdämpfe angewendet wurden, allein dann fand auch der Verfasser, dass die atmosphärische Luft freien Zutritt zum Brennmaterial haben musste, weil sonst die Hitze vermindert statt erhöhet wird, wie die Versuche lehrten. Es kam nun noch darauf an, das Quantitative in der Art zu ermitteln, ob der gewonnene Effect nicht von der angewendeten Wärme, um das Wasser in Dampf zu verwandeln, ausgeglichen oder gar übertroffen werde; allein in allen Fällen war die Quantität des im Probirkessel verdampften Wassers grösser, als diejenige, welche ins Feuer geleitet wurde, so dass im Allgemeinen auf jede Unze des hindurchgeleiteten Dampfes 4 Unzen Wasser mehr verflüchtigt wurden. Es ist wohl keinem Zweifel mehr unterworfen, durch welchen Umstand in diesen Versuchen die Temperatur erhöht wurde; offenbar dadurch, dass die durch Einwirkung des Wasserdampfes auf das Brennmaterial entstandene Gasart sich im obern

Theile des Heerdes entzündete und auf Kosten von atmosphärischem Sauerstoff verbrannte, wesshalb auch ein freier Zutritt von Luft bei diesen Versuchen stattfinden musste. Dass die Gasart, welche der in den Ofen geleitete Dampf erzeugt, wirklich verbrannt wird, beweist die Veränderung im Aussehen des Brennmaterials; denn kaum hat man den Dampf hinzugelassen, so steigen viele Flammen von ihm auf und verschwinden auch wieder, wenn man den Dampf absperrt.

Obschon es nun bewiesen ist, dass die Hitze erhöht wird, wenn man Wasserdampf durch glühende Kohlen leitet, wodurch also bei vielen Processen Zeit erspart werden kann, so bleibt doch noch der wichtige Punct zu untersuchen übrig, ob diese grössere Hitze nicht durch einen grösseren Aufwand von Brennmaterial erzeugt wird, was man nach der Wirkung des Wassers auf dasselbe auf den ersten Blick zu glauben geneigt seyn könnte. Bei einer Reihe von hierüber angestellten Versuchen, die mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden waren, stellte sich das Resultat heraus, dass der Brennmaterialverbrauch in beiden Fällen ziemlich gleich ist, und abwechselnd kleine Differenzen, auf beide Seiten hinneigend, sich ergaben. Eine eigenthümliche Fehlerquelle, welche mehreremale die Versuche ganz zu verwirren drohte, bestand darin, dass, wenn das Brennmaterial anfing zu verlöschen, der eingeblasene Dampf keine Wirkung mehr hervorbrachte, sondern sogar das Feuer auslöschte. Dass nun der Dampf nicht als Gebläse wirkt, indem er atmosphärische Luft mit in den Heerd hineintreibt, wurde mehrfach geprüft und fand sich nicht bestätigt. Wurde auch der Dampf über dem Roste von der Seite in die Kohlen getrieben, so wirkte er ebenso vortheilhaft, und es zeigte sogar, dass ein zu heftiger Dampfstrahl eher

das Feuer auslöschte als entzündete, welches der genannten Wirkung eines Gebläses geradezu entgegensteht.

Die Versuche beweisen nun hinreichend, dass die Anwendung eines Dampfstrahles in grossen Heerden Vortheile gewähren, die von dem zur Erzeugung des Dampfes verwendeten Brennmaterial nicht merkbar vermindert werden, und es fragte sich nun noch, ob man das Wasser nicht in flüssiger Gestalt unmittelbar anwenden könne. Die Antwort darauf ist leicht. Die Flüssigkeit kühlt dadurch, dass sie Gasform annimmt, die brennenden Kohlen so weit ab, dass sie das Wasser nicht mehr zersetzen können, und es wird dadurch nicht nur kein Zuwachs an Wärme erhalten, sondern sogar die Wirkung des reinen Kohlenfeuers nicht unbedeutend verkümmert. Diess ist denn auch der Grund, warum die Rutter'sche Methode, Wasser und Theer gemischt in die brennenden Kohlen hineinfliessen zu lassen, durchaus zu keinem genügenden Resultate geführt hat.

Mushet hat an den Clyde-Eisenwerken ein Gebläse eingeführt, wobei die eingeblasene Luft bei der gewöhnlichen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, indem sie darüber hinstreicht. Die Hitze dieses Gebläses an der Form ist so bedeutend, dass selbst der feuerfeste Thon, womit die Form umgeben ist, schmilzt und sogar die Wände des Gestelles erweichen und nachgeben.

Andere Versuche mit Hochdruckdampf zeigten ungünstige Resultate, indem man sogar damit ein starkes Feuer von Koaks ganz auslöschen konnte.

Es wäre nach alle dem sehr wünschenswerth, wenn in Werken, wo grosse Massen Brennmaterial verbraucht werden, durch in grossem Maassstabe angestellte Versuche ermittelt würde, wie weit die Ersparniss von Brennmaterial durch Anwendung von Dampf getrieben werden

könne, und welches die günstigsten Bedingungen und Dimensionen zu diesem Zwecke seyen. Vor der Hand scheint es am besten, gewöhnlichen Dampf ohne höhere Spannung, und zu gleicher Zeit Luft genug zuzulassen. Auch wäre dann noch die Frage zu beachten, ob nicht die Anwendung von sogenanntem überhitzten Dampfe, d. h. der bei seiner Temperatur nicht gesättigt ist, vortheilhaft seyn könnte. *

(Edinburgh philosoph. Journ. Juli 1837.)

Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahles;

von *Stengel.*

Vieljährige Erfahrung hat bewiesen, dass man, je härterer Rohstahl gewünscht wird, um so manganreichere Spath- oder Brauneisensteine anwenden muss. Die manganhaltigen Erze liefern bei der Reduction im Hochofen ein bis 4 pCt. Mangan haltendes Roheisen, welches dann beim Frischen eine dünne Schlacke giebt und mehr Kohle zurückhält, so dass selbst nach Uebergange alles Mangans in die Rohschlacke, ein sehr kohlenhaltiges Roheisen zurückbleibt. Roheisen, aus manganarmen Erzen erblasen, das sogenannte Nebeneisen beim Siegenschen Stahlprocesse, entkohlt sich beim Frischen weit leichter zu Stahl, als ein selbst bei rohem Hochofengange aus manganreichen Erzen erblasenes Roheisen von feinstrahligem Bruche. Der aus manganreichen Erzen gewonnene Rohstahl ist neben seiner Härte auch zäh; doch ist diese

Qualität nicht immer gleich, und die Unterschiede treten besonders beim Ausstrecken des Stahls in dünne Lamellen, also bei der Sensenfabrikation hervor. Ein Edelstahl, welcher alle Operationen der Sensenfabrikation aushält und dann Sensen von zartem, sanften Schnitte giebt, ist vollkommen; denn hierbei kommen so verschiedene Behandlungsweisen des Stahles vor, dass dadurch alle Eigenschaften des Stahles aufs Vollkommenste hervortreten. Est werden aus den Stäben Lamellen geschmiedet, denselben alsdann im Breitefeuer Sensenform gegeben, dann der Rücken angesetzt, die Sense in Unschlitt gehärtet, in Wasser abgeklatscht, mit einem Kleinhammer gerade gerichtet und endlich geschliffen.

Von allen Stahlsorten bewährte sich bei diesen Operationen am besten derjenige, dessen Urstoff vom Erzgebirge beim Städtchen Eisenerz in Steyermark herrührt; er hat bis jetzt vor allen übrigen Stahlsorten den Vorzug. An der Frischmethode war es nicht gelegen, denn Stahl aus Steyrischem Gusseisen im Siegenschen gefrischt, war ebenso vorzüglich, als der im Steyerischen selbst gefrischte. Man musste dem inländischen Stahle besonders vorwerfen, dass er bei dem Härten viele kleine Risse auf der Schneide bekam, sogenannte Härtrisse oder Borsten, wodurch nachher bei den übrigen Operationen ein sehr grosser Ausfall statt findet. Es war bekannt, dass die Schlacken der Steyerischen Hochöfen, wo die Eisensteine vom Erzgebirge verhüttet werden, beim Uebergiessen mit Wasser gar nicht nach Schwefelwasserstoff riechen, während diess bei den rheinischen und Siegener Hochöfen statt findet. Allein auch der aus schwefelfreien Erzen gefrischte Siegener Stahl schälte sich beim Härten nicht silberweiss ab, sondern zeigte rauhe und schwarze Rippen, statt glatter und geschälter. Da nun ferner die gewonne-

nen Stahl- und Eisensorten durchaus nicht rothbrüchig waren, so dürfte man dem Schwefel diesen wichtigen Einfluss nicht zuschreiben. Es blieb nun noch übrig die Aufmerksamkeit auf einen Kupfergehalt zu richten, da alle angewendeten Stahlsorten, vorzüglich die, deren Rippen sich rauh zeigten, von Erzen herrührten, welche mehr oder weniger Kupferkies enthalten. Man löste daher die Rohstahlsorten in Salzsäure, fällte die Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennte das Schwefelkupfer durch Filtriren, und bestimmte die Menge des Kupfers durch Darstellung des Kupferoxyds aus dem Schwefelkupfer, alles nach bekannten Methoden. Alle, selbst die besten Siegener Rohstahlsorten, zeigten 0,29 bis 0,44 pCt., einer sogar über 1/2 pCt. Kupfer; Eifeler Eisen hatte 0,07 pCt., Dillenburger 0,03 pCt., und der aus Vordernberger Flossen gewonnene Rohstahl zeigte gar keinen Kupfergehalt. Man suchte nun das Kupfer in den Masseln auf, und fand, dass sich während des Frischens, nur sehr wenig Kupfer oxydirt, sondern, dass es sich vielmehr durch den Brand des Eisens im Stahle und Stabeisen anhäuft und concentrirt. Es wurde endlich auch noch der Schwefelgehalt der Stahlsorten durch seine Bindung im Schwefelblei im Woulfe'schen Apparate bestimmt; allein alle Stahlsorten zeigten ohne Ausnahme einen geringen Schwefelgehalt; der Steyrische Stahl zeigte 1,29 pCt., der berühmte Brescianstahl sogar 0,4 pCt. Schwefel. Eifeler, Dillenburger Eisen ohne allen Rothbruch, Siegener Eisen zeigten nahe 1/3 pCt. Schwefel. Es schien daher erwiesen, dass weder Kohlen noch Mangan, noch Silicium, noch Schwefel, sondern nur das Kupfer dieses Rauhwerden, diesen Anfang zum Rothbruch begründete, und dass nur das Kupfer die Veranlassung sey, weshalb die Schreistücke sich um so schwieriger bei gleicher Gahre schweis-

sen lassen, je mehr Kupferkiestheile die Eisenerze enthalten. Practisch macht sich diess Eisen unter dem Grobhammer bemerkbar, indem viele weisse Funken aus ihm herausspringen. Beim Vordernberger Eisen zeigten sich diese Funken gar nicht.

Diese, dem Anscheine nach mit Gründlichkeit durchgeführte, Untersuchung erleidet jedoch durch die nachherige Beobachtung des Verfassers, dass seine Salzsäure schwefelige Säure enthielt, einige Modificationen. Da nämlich schwefelige Säure mit löslichen Bleisalzen Schwefelblei und schwefelsaures Blei bildet, so muss die mit übergehende schwefelige Säure der Salzsäure den Gehalt an Schwefel im Eisen scheinbar vergrössern, so dass mehrere gute nicht rothbrüchige Stahlsorten, die als sehr schwefelhaltig gefunden werden, dennoch wenig oder keinen Schwefel enthielten. Es ist demnach durchaus nöthig, eine ganz reine Salzsäure anzuwenden. Die Resultate des obigen Aufsatzes erleiden dadurch im Numerischen einige Modificationen, dass nämlich schon sehr kleine Mengen Schwefel, $^1/_{10}$ pCt., Rothbruch veranlassen, dass das Kupfer zwar auch die Eigenschaft des Rothbruches herbeiführe, jedoch erst in grösserer Menge als oben bestimmt wurde, nämlich bei $^1/_2$ pCt. Gehalt. Die Unart des Schwefelgehaltes zeigte sich demnach auch schädlicher als die des Kupfers. *

(Karsten's Archiv IX. u. X. Bd.)

Conservation des Holzes durch Eupion und Kreosot;

von *Fr. Moll.*

Wir wollen über diesen Gegenstand nur wenige Worte sagen. Der Verfasser empfiehlt die rohen Producte der Destillation des Theeres einzeln, statt als Ganzes zu dem vorgeschlagenen Zwecke zu gebrauchen. Er trennt diese Producte in zwei grosse Hälften; die zuerst übergehende, auf Wasser schwimmende besteht grösstentheils aus Eupion, die später auftretende, im Wasser niedersinkende aus Kreosot. Die gegen Trockenmoder zu conservirenden Hölzer werden in einem verschlossenen Raume zuerst mit Eupiondampf imprägnirt, und darauf mit dem Kreosotdampfe. Was hier das Eupion leisten soll, ist nicht abzusehen, da demselben nach unsern jetzigen Ansichten keine conservative Kraft zukommt. Der Vortheil gegen das gewöhnliche Theeren soll im besseren Eindringen der Substanzen bestehen, die durch das Harz des Theeres daran gehindert werden. Allein man bedenke, dass der Theer als Ganzes nicht einmal allgemein zu dem erwähnten Zwecke gebraucht wird und werden kann, dass das Dämpfen von Bauholz von fertigen Schiffen mit Kreosotdampf eine Unmöglichkeit ist, dass ferner von alle den wohlgemeinten Vorschlägen mit Alaun, Eisenvitriol, saurem phosphorsaurem Kalk und wie sie sonst heissen mögen, keiner eine Anwendung im Leben gefunden hat, so mag man auch auf dem Standpuncte stehen, obigen Vorschlag zu beurtheilen.

(Lond. Journ. Nov. 1836.)

Veränderung des Bleies durch öfteres Umschmelzen.

Es ist die Beobachtung gemacht worden, dass durch Umschmelzen das Blei an Härte in sehr bemerkbarem Grade zunimmt, was darin seinen Grund zu haben scheint, dass sich ein Theil des beim Schmelzen entstehenden Oxydes mit dem Metalle vermischt. Je mehr das Metall beim Schmelzen abgeschäumt wird, desto härter und unreiner wird das zurückbleibende Blei. Bei allen Operationen, wo anhaltend Blei im Schmelzen bleiben muss, ist es am besten, es gar nicht zu rühren, sondern seine Oberfläche sogar mit einer Schichte Kohlenpulver und das Gefäss mit einem Deckel zu versehen, während das Blei durch einen gusseisernen Krahnen, der sehr kurz und dick von Metall ist, um die Wärme bis an seine Spitze zu leiten, abgelassen wird. Alsdann behält das Blei seine Weichheit und Geschmeidigkeit bis zu Ende.

Ein ähnliches Verhalten ist beim Quecksilber bekannt; dasselbe aus Oxyden und Sauerstoffsalzen destillirt, ist immer schmutzig, schwer beweglich und zieht Schwänzchen, wie wenn es mit Zinn oder Blei verunreinigt wäre. Es wird jedesmal so aus dem reinsten rothen Oxyd erhalten, wo ohnehin diese Metalle im regulinischen Zustande nicht folgen könnten, selbst wenn sie als solche im rothen Praecipitat enthalten wären. Man kann solches Quecksilber unmittelbar nie zu Thermo- und Barometer verwenden. Schüttelt man es aber eine Zeit lang mit verdünnter Salpetersäure, oder mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure, so wird ihm bald alles Oxyd entzogen und das Quecksilber erhält seinen schönen

Glanz und seine Beweglichkeit, die es zu vielen Versuchen nothwendig haben muss. So z. B. gelingen die electromagnetischen Rotationsversuche durchaus nicht, wenn man nicht ein solches von Oxyd und Metallen befreites Quecksilber verwendet. F. M.

Sogenannter Eisenbaum.

Böttger stellt den Glauber'schen Eisenbaum, der übrigens nicht aus einem Metalle, sondern wahrscheinlich aus kieselsaurem Eisenoxydul besteht, in der Art dar, dass er in eine Auflösung von Wasserglas (1 Quarz, 3 kohlens. Natron oder Kali) ein erbsengrosses Stück von bis zur Trockne eingedampftem Eisenchlorür hineinwirft. In kurzer Zeit steigen vom Boden des Gefässes aus an der Oberfläche des Eisensalzes weisse, dünne, grösstentheils bandförmige Säulen von beträchtlicher Höhe auf, die so zunehmen, dass sie bis ans Niveau der Flüssigkeit steigen. Giesst man die Flüssigkeit behutsam ab, so kann man dieselbe gut aufbewahren.

(Dessen Beiträge zur Phys. und Chem. S. 1.)

Löthen des Eisens mit Gusseisen.

Das Verfahren wird dazu angegeben: Man schmelzt Feilspäne von sehr weichem Gusseisen mit gebranntem Borax in einem Tiegel zusammen, zerstösst das schwarze Glas, welches auf diese Weise entsteht, zu gröblichem Pulver, streut dasselbe auf die Fuge, erhitzt das Stück, bringt es schnell auf den Ambos und befördert die Vereinigung durch Hammerschläge. Diese Methode kann von Anwendung seyn bei Darstellung schwarzblecherner Geräthe, die bis zum Glühen erhitzt werden sollen, und doch luftdicht schliessen müssen, was mit blossem Falzen nicht zu erlangen ist.

Auffindung von Arsenik in einem seit 3½ Jahren beerdigten Leichname; von *Ossian Henry.*

Im Monat November 1836 wurde ich, zugleich mit den Herren Olivier d'Angers und Barruel, beauftragt, analytisch zu untersuchen, ob der Leichnam einer seit $3^1/_2$ Jahren zu Sens verstorbenen Frau keine *giftige Substanzen* enthalte, welchen der Tod derselben zuge-

schrieben werden könne. Man vermuthete, dass diese Substanz arsenikalischer Natur sey.

Der Verdacht nach dem Tode dieser Frau schien nicht genügend, um eine Untersuchung zu veranlassen, die Beerdigung fand statt, und erst in Folge einiger besonderer Umstände glaubte die Justiz, 3 ½ Jahre später, eine neue gerichtliche Untersuchung anstellen zu müssen. Der Leichnam wurde mit allen Vorsichtsmaassregeln und den in solchen Fällen nothwendigen gerichtlichen Formalitäten ausgegraben; nach Erkennung seiner Identität trennte man den Kopf, die Arme und unteren Glieder, und übersandte uns den Rumpf in einer geschlossenen, gerichtlich versiegelten hölzernen Kiste.

Bei Eröffnung dieser Kiste fanden wir in einem Leinentuch und den Ueberresten eines Todtentuches den Rumpf eines weiblichen Leichnams. Er war, obschon länger als drei Jahre beerdigt, vollkommen erhalten, ohne Zweifel wegen der sandigen und trockenen Beschaffenheit des Bodens, wo er gelegen hatte; es entwickelte sich nur ein sehr schwacher Geruch nach moderigem Holz und seine Farbe war bisterähnlich, wie die der Mumien. Die Eingeweide der Brust und des Unterleibes waren grösstentheils nicht zu unterscheiden, ebenso waren der Magen, die Lungen, das Herz, das Zwerchfell, die Gedärme, der Uterus zusammengeschrumpft zu einer zum Theil blätterigen häutigen Masse; die Leber war noch erkennbar, wachsartig und braun gefärbt. Die Brusthöhle enthielt ausserdem ein braunes sandiges Pulver.

Nach vorsichtiger anatomischer Untersuchung, die hier zu beschreiben unnöthig ist, isolirten wir das braune sandige Pulver, um es für sich zu untersuchen, und lös-

ten dann mittelst eines Scalpels alle Eingeweide oder deren Spuren, um sie der Analyse zu unterwerfen.

Obgleich man den Tod vermuthungsweise einer *Arsenikverbindung* zuschrieb, so war uns nichtsdestoweniger eingeschärft, auf die Gegenwart *anderer* giftiger Substanzen zu untersuchen. Auch vernachlässigten wir nichts, sowohl während der Arbeit als bei den vorhergängigen Operationen, um den uns gestellten Aufgaben zu entsprechen; da wir aber in dieser Beziehung nur *völlig negative* Resultate erhielten, so übergehen wir stillschweigend die befolgten Wege; wir sagen ebenfalls nichts über die Analyse des sandigen Pulvers, das nur aus phosphorsaurem Kalk, in eine Art Ulmin umgewandelter thierischer Materie und Sand bestand, der von dem Boden, worin der Leichnam beerdigt war, herrührte. Wir beschränken uns auf das zur Entdeckung des Arseniks angewendete Verfahren.

Analyse der Eingeweide. Diese so gut als möglich in kleine Stückchen zertheilten Substanzen wurden eine Stunde lang zweimal mit destillirtem Wasser ausgekocht, dem jedesmal eine halbe Unze reine Salzsäure zugesetzt war.[1]) Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde kochend auf eine reine Leinwand geworfen und bis zum folgenden Tag der Luft ausgesetzt; sie bedeckte sich mit einer ziemlich dicken Lage fester fetter Materie, die leicht wegzunehmen war. Man erhielt so eine klare bräunliche saure Flüssigkeit, die grösstentheils mit Ammoniak neu-

[1]) Der Zusatz dieser Säure hatte zum Zweck, die Auflösung des arsenigsauren oder arseniksauren Kalkes zu erleichtern, welche der Leichnam in Folge der seit der Beerdigung verstrichenen Zeit und unvorhergesehener Einwirkungen enthalten konnte.

tralisirt wurde, worauf man anhaltend reines Schwefelwasserstoffgas hineinleitete. Es entstand dadurch ein reichliches bräunliches Magma. Nach 48 Stunden setzte sich dieses völlig, und der klare flüssige Theil war leicht abzugiessen, der *nur wenig Salze, phosphorsauren Kalk und eine eigenthümliche braune thierische Materie enthielt.*

Der Niederschlag wurde auf Joseph-Papier gesammelt (das vorher mit Salzsäure und destillirtem Wasser gereinigt war), und sorgfältig gewaschen. Er musste das Schwefelarsenik enthalten; um diese Verbindung von der sie begleitenden braunen Materie zu trennen, wurde er wiederholt mit verdünntem Ammoniak behandelt; da sich aber der Niederschlag vollständig auflöste, so wurde die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft; der Rückstand war braunschwärzlich, trocken, brüchig und entwickelte auf Kohlen einen thierisch-brenzlichen Geruch, dem ein anderer, unzweifelhaft *knoblauchartiger* folgte. Diese Substanz wurde, in 2 gleiche Theile getheilt, folgenden Behandlungen unterworfen.

Erste Behandlung. Ein Theil A wurde mit Kali und Weingeist zerrieben und sorgfältig zur pulverigen Trockne gebracht. In diesem Zustand mit schwarzem Fluss gemengt und in einer ausgezogenen Röhre der Löthrohrflamme ausgesetzt, erhielt man zuerst dicke, russige, brenzliche Dämpfe, und dann ein flüchtiges Product, das sich in dem ausgezogenen Theil der Röhre als *metallisch spiegelnder* Ring, von stahlgrauer Farbe ansetzte, den seine Eigenschaften als metallisches Arsenik erkennen liessen.

Zweite Behandlung. Der andere Theil des oben erwähnten braunen Productes A, wurde mit reinem Salpe-

ter gemengt und sehr stark in einer neuen Porzellanschale geglüht, bis der Rückstand weiss und völlig frei von thierischer Materie war. Dieser Rückstand, in destillirtem Wasser aufgelöst und genau mit reiner Salpetersäure neutralisirt, gab auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen sehr reichlichen ziegelrothen Niederschlag, der arseniksaures Silberoxyd war. Dieses Salz gab gewaschen und sorgfältig getrocknet, in einer ausgezogenen Röhre mittelst schwarzen Flusses vor dem Löthrohre zersetzt, ein flüchtiges spiegelndes Product von *metallischem Arsenik.*

Das Product dieser beiden Behandlungen belief sich auf 7 oder 8 Gran dieses Metalls. Zu völliger Ueberzeugung von dem Vorhandenseyn dieses Giftes brachten wir eine gewisse Quantität davon in eine längere, an beiden Enden offene Röhre. Durch Neigung dieser Röhre in einer beinahe horizontalen Lage und Erhitzen des metallischen Productes vor der Lampe, oxydirte es sich in Berührung mit der so erhitzten Luft und lieferte eine Art weisser blätteriger Krystallisation. Diese löste sich völlig in kochendem destillirtem Wasser und die Flüssigkeit wurde präcipitirt:

1) gelb, durch salpetersaures Silberoxyd;
2) grün, durch schwefelsaures Kupferammoniak;
3) durch Schwefelwasserstoff in gelben, in Ammoniak löslichen Flocken.

Es war nun kein Zweifel über das Vorhandenseyn des Arseniks, in den aus dem Leichnam genommenen Eingeweiden, und man muss wohl, nach der aufgefundenen Quantität, ihm den Tod der seit 3 Jahren beerdigten Person zuschreiben.

Bei Bekanntmachung dieser Notiz beabsichtigte ich nicht, die erste Thatsache dieser Art vorzulegen, denn

ich weiss, dass schon 2 oder 3 ähnliche Beispiele veröffentlicht wurden. Da jedoch das Resultat unserer Arbeit nicht den mindesten Zweifel liess, sowohl in Beziehung der evidenten Weise, wie sich die Reactionen zeigten, als auch wegen der beträchtlichen Menge des Giftes, die wir isolirten, so hielt ich es für nützlich, diese Arbeit bekannt zu machen. Dieses Beispiel wird, durch Bestätigung der schon vorhandenen, den Vortheil haben, die Menschheit zu trösten, indem es zeigt, dass die Verbrecher nicht immer vor der Strafe sicher sind, wenn auch ihre Schlachtopfer schon lange der Erde übergeben sind.

(Journ. de Pharm. Août 1837, p. 586.)

Analyse einer Thonart des Cantons Richmond, welche von vielen Personen, besonders Kindern, als Nahrungsmittel aufgesucht wird;

von Prof. *Cottiny.*

Diese Erde, deren Farbe vom Dunkelgelben bis ins Röthlichweisse wechselt, kommt in Massen und wellenförmigen Ablagerungen vor; sie ist sehr feinkörnig, weich, kann mit dem Nagel geglättet werden und klebt an der Zunge. Feucht haucht sie einen thonartigen Geruch aus, zertheilt sich als Pulver in Wasser und ist nicht plastisch.

100 Theile enthielten:

Kieselerde . . .	31
Eisenoxyd . . .	12
Alaunerde . . .	34
Magnesia	10
Wasser	12
Verlust	1
	100.

Sie enthält keine Reste thierischer Substanzen, aber vegetabilische Materien im verwesten oder holzartigen Zustande; man findet sie an vielen hochliegenden Stellen mit mehreren anderen Mineralien vergesellschaftet; die reinste kommt in der Grafschaft Richmond vor. Der Geschmack ist süsslich, ziemlich ähnlich wie gebrannte Magnesia. Glaubenswürdige Personen, die in dieser Gegend wohnen, haben versichert, dass diejenigen häufig sterben, welche oft von dieser Substanz, aus einer schwer zu erklärenden Geschmacksverirrung, Gebrauch machen.

(Journ. de Pharm. Juill. 1837, p. 355.)

Eigenschaften der Pfirsichblätter als schmerzlinderndes Mittel angewendet;

von Dr. *Antony.*

Während des Sommers 1831, wo ein äusserst heftiges Fieber, mit remittirendem Typhus und sehr lebhafter gastrischer Irritation complicirt, herrschte, konnten

die Kranken auch nicht das leichteste Getränk in dem Magen behalten.

Mineralwässer und Eiswasser wurden selbst ausgeworfen. Sinapismen und Epispastica wurden ohne Erfolg angewendet. Der Verfasser, der hier Kirschlorbeerwasser indicirt hielt, sich dieses aber auf den Ortschaften nicht verschaffen konnte, wollte es durch Pfirsichblätter ersetzen, in welchen er gleichfalls Blausäure vermuthete; er bereitete einen Aufguss, den er viertelstündlich zu einer halben Unze verordnete, oder auch ständlich, je nachdem es die Symptome erforderten: niemals war die vierte Gabe nöthig, bis die Zufälle gestillt waren, und zu gleicher Zeit liess der heftige Durst, worüber die Kranken sich beklagten, nach, und ungeachtet der Bitterkeit dieses Trankes hatten sie keinen Widerwillen dagegen, sondern sie genossen ihn gerne.

Der Verfasser sagt auch, gute Wirkung von der Application der Blätter, welche zur Infusion dienten, auf das Epigastrium, erhalten zu haben. Das nämliche Mittel hatte gleichfalls guten Erfolg, um Erbrechen bei 2 einfachen Cholerafällen und vielen Fällen von Cholera bei Kindern zu stillen. Dr. Dougos will auch glückliche Erfolge davon in der Behandlung des Keuchhustens erhalten haben. Er liess täglich eine Pinte eines starken Aufgusses in kleinen Dosen nehmen, und nach 5—6 Tagen war die Krankheit gewöhnlich verschwunden.

(Journ. de Pharm. Juill. 1837, p. 556.)

Prioritätsfrage über die Anwendung des ätzenden Sublimats beim Einbalsamiren von Leichnamen;

von *Planche.*

Hr. Prof. Pelletan hat, bei Gelegenheit des Worts Einbalsamiren im Dictionnaire des sciences medicales, in chronologischer Ordnung, soweit es ihm die Archive der Wissenschaft erlaubten, alle die Verfahrungsweisen zusammengestellt, welche seit Herodot bis auf unsere Zeit zur Conservation von Leichnamen in Ausführung gebracht wurden, d. h. zu dem Zeitpuncte, wo Prof. Chaussier, nachdem er gefunden hatte, dass eine Auflösung von Quecksilberchlorid die Eigenschaft besitze, thierische Materien zu conserviren, vorgeschlagen hatte, dieses Agens den balsamischen, aromatischen, salzigen und anderen Substanzen, die man beim Einbalsamiren anzuwenden gewohnt war, zu substituiren.

Hr. Pelletan zögerte nicht, Chaussier diese, seitdem mit so vielem Erfolg von Bechard und Boudet angewendete, Entdeckung zuzuschreiben; für meinen Theil bin ich überzeugt, dass Chaussier unfähig war, sich eine Sache zuzueignen, von der er nicht glaubte, dass sie ihm angehöre. Ich ergriff auch nicht die Feder um sie ihm zu bestreiten, sondern ich habe bloss die Absicht, den Lesern eine sonderbare Thatsache mitzutheilen, die für die Geschichte der Kunst verloren gehen könnte. Nicht weit von Palermo befindet sich ein Kapuzinerkloster, das in Sicilien sehr berühmt ist wegen der wunderbaren Eigenschaft seiner Gruft, die Leichname

vor der Verwesung zu schützen. Baron d'Haussez, letzter Marineminister unter Karl X., besuchte 1833 dieses Gewölbe und gelangte, als urtheilsvoller und aufgeklärter Beobachter, zu vollkommener Erklärung dieses angeblichen Wunders.

Im Kapuzinerkloster angelangt, sagt er, liess man mich eine Reihe von unterirdischen, vollkommen erhellten Galerien hinabsteigen, die ohne unangenehmen Geruch waren, obschon ihre Wände mit den Leibern der Mönche besetzt waren.

Unterhalb den *mumificirten* Mönchen sind mit vieler Ordnung und in grosser Zahl verzierte Särge aufgestellt, worin die Reste von vornehmen Palermitanern sich befinden. Ausser den Wappen hat jeder Sarg eine Inschrift und ist verschliessbar, so dass Verwandte oder Freunde, durch fromme Erinnerung getrieben, die Ueberreste derer betrachten können, ohne dass Widerwillen dem Schmerze schadet, welche sie zu beweinen kommen.

Der Mönch, welcher Hrn. d'Haussez begleitete, sagte ihm, dass dieser Zustand der Erhaltung ausschliesslich einem unter dem, worin sie sich befanden, vorhandenen Gewölbe zugeschrieben werden müsse, in welchem die Leichname 6 Monate lang aufbewahrt wurden, bevor sie in die gemeinschaftliche Wohnung gebracht wurden. Er setzte noch ungekünstelt hinzu, dass man, um den unvermeidlichen Wirkungen der Verwesung vorzubeugen, *eine Zubereitung aus ätzendem Sublimat in das Innere der Leichen einspritze,* und dass man sie dann mit einer Lage von Kalk bedecke. Das Gewölbe mache das Uebrige.

Es scheint nun die Frage über die Priorität der Anwendung des Sublimats zum Einbalsamiren nicht zweifelhaft; denn der Ruf der conservirenden Kraft des Gewölbes erstreckt sich über zwei Jahrhunderte. Da aber bis

auf Hrn. d'Haussez, niemand etwas über das Hauptverfahren der Kapuziner mitgetheilt hat, so scheint es uns gerecht, Chaussier das Verdienst einer so glücklichen Anwendung der chemischen Kenntnisse zuzuerkennen. Ist diess überdiess das erstemal, dass man, selbst in viel älteren Monumenten, Erzeugnisse der Kunst wiederfindet, welche man als neue Erfindung zu betrachten sich angewöhnt hatte, trotz den schriftlichen Beweisen, welche die Zeit ihrer Erfindung festsetzen? So wurden, um nur einige Beispiele anzuführen, die Zange und andere chirurgische, Apothekergeräthschaften und Küchengefässe aller Art in den Ruinen von Pompeji nach einem Zeitraume von fast 18 Jahrhunderten, in denselben Formen, welche wir ihnen heute geben, aufgefunden. Wie dem auch sey, die Wissenschaft schreitet voran, und das Verfahren von Chaussier selbst wird vielleicht bald nur noch für das Gedächtniss vorhanden seyn, besonders wenn die neuen Mittel, welche wir Hrn. Gannal verdanken, sich durch die Erfahrung und die Zeit bestätigen sollten.

(Journ. de Pharm. Juillet 1837, p. 341.)

Verfahren zur Darstellung des Veratrins;
von *J. Righini.*

(Auszug eines Briefes an Hrn. Pelletier.)

Man digerirt 4 Pfunde Sabadillsamen mit 20 Pfunden Wasser 5 Tage lang in einem verschlossenen kupfernen Gefässe. Man lässt die Flüssigkeit ablaufen, und bewahrt

sie für sich auf. Die Sabadillsamen werden nun in einem Mörser gut zerstossen, so dass die eigentlichen hirsekorngrossen Samen gut zerquetscht werden; man kocht sie dann mit 20 Pfd. Wasser, das $^1/_2$ Unze Weinsäure enthält, bis zur Verdampfung der Hälfte der Flüssigkeit. Man macht dann eine zweite Abkochung mit derselben Wassermenge, die nur 2 Drachmen Säure enthält, bis zu 6 Pfd. flüssigen Rückstandes. Man presst gut aus und verdampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Syrupconsistenz. Man mischt nun die durch Digestion erhaltene Flüssigkeit damit, concentrirt etwas, und setzt nach und nach unter Umrühren ein Pfund concentrirtes Ammoniak zu. Nach Verlauf von 5 Tagen sammelt man den gebildeten Absatz auf einem Filter und lässt ihn gut abtröpfeln. Die braune Flüssigkeit wird wieder zur Syrupconsistenz verdampft, und die Hälfte des bei der ersten Operation angewendeten Ammoniaks in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 2 Tagen trennt man den Niederschlag, vereinigt ihn mit dem ersten, zerreibt ihn schwach ausgetrocknet mit $^1/_2$ Unze chemisch reiner Thierkohle und digerirt ihn dann mit 2 Pfd. Alkohol von 40° 3 Stunden lang. Die halb erkältete alkoholische Tinctur wird in einem verschlossenen Glastrichter filtrirt und der Rückstand mit 1 Pfd. Alkohol wieder eben so lang digerirt.

Beim Filtriren und Erkalten der alkoholischen Tinctur erhält man eine braune Flüssigkeit, woraus sich eine weissliche pulverige Substanz absetzt. In einer verzinnten Blase zieht man von der ohngefähr 3 Pfd. betragenden Tinctur durch Destillation im Wasserbade 30 Unzen Alkohol ab, giesst den Rückstand in eine Porzellanschale und verdampft im Wasserbade zur Consistenz eines dicken Extracts, welches das Veratrin beim Festwerden und Zerreiben als bräunliches Pulver darstellt.

Dieses Veratrin, welches Prof. Soubeiran durch den Namen des *medicinischen* unterscheidet, ist von harzartigem Ansehen, wie es dieser geschickte Chemiker sehr gut beschrieben hat, von ausserordentlich brennendem Geschmack, beinahe dem einer ätzenden Substanz ähnlich; ein Parcellchen auf die Zunge gebracht, erzeugte darauf eine Aufschürfung der Haut, so wie auch der Unterlippe, an dem Theil, welchen das Veratrin mit Speichel gemischt berührt hatte. Vier Pfund Sabadillsamen lieferten 2 Drachmen medicinisches Veratrin.

(Journ. de Pharm. Octbr. 1837, p. 820.)

Ueber Verfälschung des Galmeys (Lapis calaminaris).

Obschon der Galmey gegenwärtig so wenig von französischen Aerzten angewendet wird, dass die Verfasser des neuen Codex glaubten, ihn aus der Reihe der Arzneimittel streichen zu müssen, so hielten wir es doch für nützlich, da er einen Bestandtheil der berühmten Turner'schen *Pommade* (Unguent. Lap. Calaminaris Pharm. Lond.) ausmacht, und da englische Aerzte, die gegenwärtig in Frankreich practiciren, ihn bisweilen noch verschreiben, den Betrug bekannt zu machen, welchen sich unsere überseeischen Nachbarn erlauben. Die Entdeckung dieses Betrugs verdanken wir dem englischen Chemiker

Brett. Die Untersuchung des bei verschiedenen Droguisten genommenen pulverisirten Galmeys zeigte ihm, dass dieses Pulver zum grossen Theil aus schwefelsaurem Baryt bestand. Die Verhältnisse dieses in 6 verschiedenen Proben gefundenen Sulphats waren folgende:

das 1te enthielt in 100 Theilen	83	schwefels. Baryt.
» 2te » » » »	78	» »
» 3te » » » »	87,5	» »
» 4te » » » »	85	» »
» 5te » » » »	81	» »
» 6te » » » »	85	» »

Die durch die Analyse gefundenen anderen Substanzen schienen nicht bedeutend an Quantität in den verschiedenen Proben zu differiren. Es reicht die Angabe hin, dass das unter dem Namen Galmey verkaufte Pulver aus schwefelsaurem Baryt, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, Blei, wahrscheinlich schwefelsaurem, und kaum Spuren von Zink besteht. Wir führen noch an, dass wir vor 10 Jahren im Handel einen vorgeblichen Galmey fanden, der nur ein Gemenge von kohlensaurem Kalk, Schiefer und zerstossenen Ziegelsteinen war, das durch eine organische Materie, wahrscheinlich Leim, verbunden war.

(Journ. de Pharm. Octbr. 1837, p. 521.)

Eitererbsen;

von *Wilsin,* Apotheker zu Gray.

Man löse eine Unze weingeistiges Extract von Cortex Mezerei (Seidelbast) in 4 Unzen Weingeist auf und tauche 5 Minuten lang in die filtrirte Flüssigkeit Pome-

ranzenkerne, nachdem man die Fäden, an denen sie gereiht sind, getrennt hat. Man nimmt sie dann wieder aus der Flüssigkeit und lässt sie an der freien Luft trocknen. Das Eintauchen wird ein zweites und drittes Mal wiederholt, indem man sie jedesmal trocknen lässt; nachdem sie trocken sind, reibt man sie stark in Leinwand, um ihnen den verlornen Glanz wieder zu geben, und vereinigt sie dann mittelst Fäden oder bewahrt sie auch in Büchsen auf. Würden die Pomeranzenkerne zusammen in die Flüssigkeit gethan, so würden sie dieselbe nicht gut einzieben; liesse man sie zu lange in der Seidelbastsolution, so würden sie eine missförmige und unregelmässige Gestalt annehmen. Iriserbsen können nicht zu Eitererbsen angewendet werden, aus dem Grunde, weil sie porös sind, und diese Porosität in verschiedenen Theilen der Wurzel, welche die Erbse bildet, verschieden ist; dann nehmen sie eine üble und unregelmässige Gestalt an, welche sehr sonderbare Verschiedenheiten zeigt. Die präparirten Erbsen würden angewendet werden, wenn man eine reichliche Eiterung hervorrufen will, ohne Reizung zu verursachen, ein Umstand, den man mit den Iris- und Pomeranzenerbsen allein nicht hervorbringen kann, besonders wenn man diese Erbsen eine Zeit lang gebraucht. Eitererbsen werden auf abwechselnde Art angewendet; man kann z. B. alle zwei, drei, vier bis sechs Tage eine Eitererbse legen und dann die Fontanelle die übrigen Tage mit gemeinen Iris- oder Pomeranzenerbsen verbinden.

(Froriep's Notizen 1837, Nr. 83.)

Arsenikproben.

Berzelius hat ebenfalls die von Marsh angegebene Arsenikprobe (diese Annalen 23, S. 207) geprüft und hierbei auch das Durchstreichen des Gases durch eine glühende Röhre dem Anzünden desselben vorgezogen, so wie diess schon Bd. 23, S. 225 ebenfalls beschrieben ist. Wir wollen hier nur noch einige Zusätze mittheilen, welche von Berzelius bei Prüfung und Berichterstattung über diesen Gegenstand (17ter Jahresbericht) gemacht wurden. Er liess ein arsenikhaltiges Wasserstoffgas über glühendes Kupfer gehen, welches eben aus Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt worden war. Der vordere Theil des Kupfers war silberweiss, und beim Erhitzen an der Luft roch es stark nach Arsenik. Von einem Centigramm arseniger Säure wurden ungefähr $^2/_3$ verbunden mit Kupfer wieder erhalten.

Die von Simon vorgeschlagene Reduction des Schwefel-Arseniks mit Kalk (Ann. 21, 166) verwirft der Verf. wegen ihrer Mängel. Dagegen theilt er eine andere mit, welche leicht auszuführen ist, und die sich vortheilhaft empfiehlt. Er wendet mit aller Bequemlichkeit eine lockere Kohle an, welche durch Eintauchung in eine Lösung von kohlensaurem Natron mit derselben getränkt, darauf getrocknet und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht worden ist. In eine, an einem Ende zugeschmolzene Röhre von einer halben Linie innerem Durchmesser legt er erst das Schwefelmetall, auf dieses einige, $^1/_2$ bis 1 Zoll lange, Splitter dieser Kohle, packt dieselbe zusammen, und zieht nun, vor der Kohle, die Röhre zu einer feinen Spitze aus. Zuerst erhitzt er die Kohle über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, und

dann bringt er das Schwefelmetall in die Flamme. Das Schwefelmetall vereinigt sich erst ohne Reduction mit der Kohle; aber allmählig, bei voller Glühhitze, in welcher die Röhre erweicht und sich biegt, bildet die Kohle, auf Kosten des Schwefels im Schwefelarsenik, Schwefelnatrium, und das Arsenik sublimirt vollständig in dem ausgezogenen Theil der Röhre. Offenbar kann dieselbe Methode auch auf die arsenige Säure angewandt werden. Vor Liebig's Methode mit Kalk und Kohle hat sie indess keinen anderen Vorzug, als den, dass die Masse still liegt, und dass die Natronkohle jeden Augenblick innerhalb weniger Minuten in einem Platintiegel bereitet werden kann.

Runge empfiehlt zur Reduction des Schwefelarseniks eine mit metallischem Silber oberflächlich überzogene Kohle. Man kocht zu diesem Zwecke Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd und dampft fast bis zur Trockne ab. Hierauf trocknet man die Splitter, ohne sie abzuwaschen, und glüht sie in einer Glasröhre. So sind sie zum Gebrauch fertig, und werden ebenso angewendet, wie die Kohlensplitter ohne Silber bei der Reduction der arsenigen Säure. Silber für sich reducirt zwar auch das Schwefelarsenik, allein das Metall sublimirt sich in kleinen Kügelchen, und nicht in der Form des so characteristischen Arsenikspiegels, wie es hier der Fall ist. *

(Pogg. Ann. 42, 159 und 165.)

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXV. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Bereitung der ätherischen Oele;

von *E. Soubeiran.*

Seitdem Hoffmann den Zusatz von Kochsalz zum Wasser bei der Bereitung der schweren ätherischen Oele angerathen hat, hat sich nur die Stimme von Baumé erhoben, um das Nutzlose dieses Verfahrens zu zeigen; sie scheint aber geringen Einfluss auf die Meinung seiner Nachfolger gehabt zu haben, denn alle riethen von neuem zu Hoffmanns Methode. Es hat indessen Hr. Mialhe [1]), in neuerer Zeit, aus einer ihm angehörigen Erfahrung geschlossen, dass die Anwendung des Kochsalzes ohne Nutzen sey.

Die Vortheile, welche Hoffmann dem Zusatz von Kochsalz zuschrieb, waren folgende: Das Wasser für die Durchdringung und Zertheilung der vegetabilischen Substanzen fähiger zu machen, das Eintreten der Gährung zu verhindern, wenn man mit trockenen Substanzen operirt, die einer vorläufigen Maceration unterworfen wer-

[1]) Annal. der Pharm. 21, 224.

den müssen, und endlich die Temperatur des Wassers zu steigern und so das Ueberdestilliren einer grösseren Proportion ätherischen Oels zu erleichtern. Dieses letztere, was so ganz mit der Theorie übereinstimmt, flösste mir einigen Zweifel gegen die Genauigkeit des Herrn Mialhe ein, und ich fand in der That, seiner Meinung entgegen, dass bei vergleichungsweiser Destillation eines ätherischen Oeles mit destillirtem Wasser und mit Kochsalz gesättigtem Wasser, verhältnissmässig mehr Oel in letzterem als in ersterem Falle übergeht.

Ich stellte den Versuch in einer kupfernen Blase an und, um so gut als möglich jede Condensation des Dampfes in dem Helme zu vermeiden, umhüllte ich diesen mit Wollenzeug bis zur Kühlröhre. In die Blase brachte ich destillirtes Wasser und eine 3 bis 4 Finger hohe Lage von rectificirtem Terpenthinöl; die Producte wurden erst aufgefangen, als die Destillation in vollem Gange und der Apparat hinreichend heiss war. Während der ganzen Dauer der Destillation standen das in der Vorlage condensirte Wasser und ätherische Oel in dem Volumverhältniss von 1 zu 0,757 oder im Gewicht wie 1 zu 0,66. Diess sind genau die relativen Quantitäten, welche bei der Verdichtung eines mit Wasserdampf und Oeldampf gesättigten Gemenges bei 100° und 76 Cm. Druck resultiren müssen, wenn man von der jedem dieser Dämpfe eigenthümlichen Tension ausgeht.

Dieses Verhältniss bleibt nur so lange constant, als das Oel in gleichförmiger Lage die Oberfläche des Wassers bedeckt; so wie sich dieses so vermindert, dass es nur noch zerstreute Tropfen bildet, so destillirt ein Ueberschuss von Wasserdampf über und man sieht das Verhältniss des Oeles in dem Destillate sich mehr und mehr verringern.

Bei einem zweiten Versuche setzte ich dem Wasser sein halbes Gewicht Kochsalz zu. Diessmal waren die Verhältnisse ganz anders. Das Wasser als Volumeinheit genommen, war das des Oels 1,75; dem Gewicht nach wie 1 : 1,517. Es waren also die Theorie und der Versuch in Uebereinstimmung. Die Gegenwart des Kochsalzes hatte das Verhältniss des ätherischen Oeles vermehrt; allein findet das nämliche statt bei Behandlung aromatischer Vegetabilien? Auf 2500 Grammen chinesischen Zimmt goss ich 13 Litre kochendes Wasser und destillirte nach 48 Stunden so lange als das Wasser milchig übergieng. Ich erhielt so 3 Litre milchiges Wasser, wovon ich nach 3tägiger Ruhe durch Decanthation 5 Grm. ätherisches Oel erhielt, und 5,3 Grm. Oel waren noch aufgelöst. Ich überzeugte mich davon, indem ich einen Theil dieses Wassers mit Aether schüttelte, und die ätherische Auflösung freiwillig verdampfen liess.

Dieses Zimmtwasser wurde in die Blase zurückgegossen und von neuem destillirt. Man erhielt 3 neue Litre milchiges Wasser; eine dritte Destillation gab nichts mehr. Zieht man das, in dem Wasser, das zur Cohobation diente, enthaltene Oel ab, so erhielt ich bei dieser zweiten Destillation 2,25 Grammen.

Ich machte nun einen ganz gleichen Versuch mit der nämlichen Menge Zimmt und Wasser, setzte aber diessmal 4500 Grm. Kochsalz zu. Ich erhielt 3 Litre milchiges Destillat, das 6 Grm. ätherisches Oel absetzte und 5,3 Grm. in Auflösung erhielt, im Ganzen 11,3 Grm.

Bei der zweiten Destillation gieng das Wasser noch ½ Litre klar über; das hierbei aufgesammelte Oel wog 2 Grammen; eine dritte Destillation gab nichts mehr.

Vergleichen wir die Resultate, so finden wir, dass mit blossem Wasser eine erste Destillation 10,3 Grm. Oel

lieferte, mit Salzwasser erhielt man 11,3 Grm.; dass die Gesammtheit des Oeles bei blossem Wasser 6 Litre Flüssigkeit erforderte, während dieselbe Quantität erhalten wurde, indem man nur $4^1/_2$ Litre überzog. In diesem Falle war die Anwendung des Salzes wirklich vortheilhaft; allein dieser Vortheil ist unbedeutend und wird nicht durch die Kosten des Salzes compensirt, er würde ganz Null seyn, wenn man, wie vorgeschrieben wird, nur $^1/_{10}$ des Gewichts des Wassers an Kochsalz zusetzte, anstatt es damit zu sättigen. Es ist bemerkenswerth, dass man bei der Extraction der ätherischen Oele durch Destillation immer eine beträchtliche Masse Wasser überziehen muss, um alles Oel zu erhalten, im Gegensatz zu der, wenn man ein Gemenge von Wasser mit einem ätherischen Oele destillirt. Diess rührt daher, weil die Oele in dem Gewebe der Pflanze eingeschlossen sind, weil ihr Verhältniss immer nur sehr gering ist in Beziehung zu der Quantität von Flüssigkeit, welche man zum Benetzen der Pflanzen nöthig hat, und auch weil die organischen Stoffe, mit welchen sie verbunden sind, für sie eine Art Verwandtschaft haben, welche ohne Unterlass ihrer Abscheidung ein Hinderniss entgegensetzt.

Ich übergoss 3 Kilogr. gemahlene Cubeben mit 17 Litre kochendem Wasser. Nach 48 Stunden wurde destillirt und 6 Litre Destillat übergezogen, worauf 75 Grammen ätherisches Oel schwammen. Bei einem anderen Versuche wurden dem Wasser $6^1/_2$ Kilogramm Kochsalz zugesetzt, und bei 6 Litre Destillat nur 50 Grammen Oel erhalten.

Bei einer neuen Operation mit 2700 Grm. Cubeben und 25 Litre Wasser, ohne Kochsalz, schwammen auf den 3 ersten Litren Destillat 28 Grm. Oel, auf den 3 folgenden 35 Grm., in Allem 63 Grammen.

Ich wiederholte diesen Versuch mit denselben Quantitäten Cubeben und Wasser, unter Zusatz von 10 Kilogr. Kochsalz. Dieses Mal lieferten die 4 ersten Litre 25 Grm. Oel und die 2 folgenden 18, im Ganzen 43 Grm. Aus diesen Versuchen ergiebt sich eine Thatsache, welche ich nicht erwartete, dass nämlich bei der Destillation der Cubeben das Kochsalz der Extraction des ätherischen Oeles positiv schadet. Ich erkläre diess nicht, ich berichte es nur so, wie ich es zu zwei wiederholten Malen beobachtet habe.

Ich werde mich wohl hüten, irgend einen Schluss aus meinen Versuchen zu ziehen. Wenn ich dadurch fand, dass bei der Destillation eines Gemenges von Oel und Wasser die Operation durch die Gegenwart des Kochsalzes befördert wird, so zeigten sie mir auch im Gegentheil, dass bei der Destillation des Zimmts der Vortheil fast Null ist, während bei der Destillation der Cubeben das Uebergehen des Oeles dadurch verzögert wird. Meine Erfahrungen zeigen gewiss, dass die Bereitung der ätherischen Oele, welche man als eine genau bekannte Operation betrachtet, im Gegentheil ein ganz neues Studium verdient. Ich habe zu selten Gelegenheit, ätherische Oele zu bereiten, um meine Untersuchungen zu Ende zu führen; ich hoffe aber, dass sie von Jemand wieder aufgenommen wird, der günstiger placirt ist. Es steht hierbei ein weites Feld von neuen und interessanten Beobachtungen offen.

(Journ. de Pharm. Novbr. 1837, p. 537.)

Untersuchungen über die Brennmaterialien des Mineralreichs;

von *V. Regnault.*

Die Brennmaterialien des Mineralreichs waren bis jetzt der Gegenstand von einer nur sehr kleinen Zahl von Untersuchungen: man beschäftigte sich nur mit ihrer unmittelbaren Analyse, d. h. mit der Bestimmung der Producte, welche diese Materien beim Verkohlen oder Verbrennen liefern. Diese Bestimmung ist sehr wichtig, um ihren Kaufpreis und ihre Qualität festzusetzen, sie giebt aber keine Auskunft über ihre innere Natur, und diese ist uns noch völlig unbekannt. Ich suchte einiges Licht über diesen wichtigen Gegenstand zu verbreiten, und unternahm, von diesem Gesichtspuncte aus, eine Reihe von Untersuchungen, deren erster Theil gegenwärtig vorliegt.

Erster Theil.

Elementaranalyse der Brennmaterialien des Mineralreichs.

In diesem Theil meiner Arbeit suchte ich die Elementarzusammensetzung der brennbaren Substanzen des Mineralreichs zu bestimmen und aufzufinden, wie diese Zusammensetzung je nach den Eigenschaften und dem geologischen Vorkommen variirt. [1])

---

[1]) Hr. Regnault führt hier die mit seiner eigenen Arbeit in naher Beziehung stehende Untersuchung der englischen Stein-

In der Auswahl der analysirten Steinkohlen wurde die grösste Sorgfalt beobachtet, und nur wohl characterisirte, reine und homogene Proben genommen; ebenso wurde immer untersucht, ob die Asche kalkhaltig oder stark ockerartig war: in diesem letzteren Fall ist die Steinkohle allgemein schwefelkieshaltig, und es bleibt dann eine geringe Ungewissheit über ihre Zusammensetzung. In den eigentlichen Steinkohlen findet man selten beträchtliche Quantitäten von Kalk, nicht aber in den neueren Brennmaterialien, den Braunkohlen und den Torfsorten. Diese liefern durchgängig eine kalkhaltige Asche und es kann dann eine schwache Ungewissheit für den Kohlenstoffgehalt herrschen, besonders wenn die Aschenmenge beträchtlich ist.

Selbst wenn die Steinkohlen keine kalk- oder schwefelkieshaltige Asche liefern, kann die Analyse bei grossem Aschengehalte ungenau seyn. Diese Asche besteht im Allgemeinen aus einer sehr feinen, durch die ganze Masse zerstreuten, thonigen Materie, welche, wie aller Thon, eine beträchtliche Menge Wasser enthalten kann,

---

kohlen von Th Richardson an, welche in den Annalen Bd. XXIII, S. 42 enthalten ist. Da er im wesentlichen bei dem Verfahren zur Bestimmung der verschiedenen Elemente der Steinkohlen, des Wassers, der Asche etc. von Richardson wenig abweicht, so gehen wir sogleich zum geologischen Vorkommen und der Beschreibung der einzelnen Sorten über, wobei wir nur noch erwähnen, dass die Beschaffenheit der Coaks der verschiedenen analysirten Steinkohlen auf die Weise bestimmt wurde, dass 5 Grm. Kohle in gröblichen Bruchstücken in einem gut bedeckten Platintiegel unmittelbar einem gut unterhaltenen Feuer 7 — 8 Minuten ausgesetzt wurden; dann wurden die Coaks gewogen. Anm. d. Uebers.

das erst bei einer Temperatur, die dem Rothglühen nahe liegt, ausgetrieben wird. Bei der Einäscherung erhält man die Asche wasserfrei, während bei der Verbrennung mit Kupferoxyd das Wasser des Thons die Wasserstoffmenge vermehrt und den Kohlenstoff verringert, da es selbst als verbrennliche Substanz in Rechnung gebracht ist. Ich glaube desshalb, dass die von Richardson für die Steinkohlen von *Wylam* und *Edinburg* gefundene Zusammensetzung nicht ganz genau ist und dass die Anomalie, welche sie darbieten, nur *scheinbar ist*.

Ich ziehe die Anordnung der Brennmaterialien des Mineralreichs nach ihrem geologischen Alter vor, und unterscheide, wie diess allgemein geschicht, 4 grosse Formationen, welche verbrennliche Substanzen enthalten.

I. Die *Kohlengebirge*, welche aus der Uebergangsformation und der eigentlichen Steinkohlenformation bestehen. Diese letztere Formation lässt man auch ziemlich allgemein die untere Abtheilung der secundären Formation einnehmen; gegenwärtig betrachtet man sie aber als die obere Abtheilung der Uebergangsformation. Die Kohlengebirge können sehr deutlich in 2 Abtheilungen geschieden werden, je nach der Beschaffenheit der darin vorkommenden Brennmaterialien. Die obere Abtheilung bildet die ältere Uebergangsformation, und die untere die eigentliche Steinkohlenformation. Beide Abtheilungen unterscheiden sich darin, dass man in der ersteren immer nur ein sehr trockenes Brennmaterial findet, das schwer zu verbrennen ist und durch Glühen nur sehr wenig Gewichtsverlust erleidet. Diess ist der *Anthracit*, der gleichfalls in der oberen Abtheilung vorkommt; niemals begegnete man ihm aber in der unteren Abtheilung der eigentlichen *Steinkohlen*, welche viele flüchtige Materien ent-

halten und so häufig in der Steinkohlenformation vorkommen.

II. Die *secundäre Formation*, welche gleichfalls in 2 Abtheilungen geschieden werden kann. 1) Die untere Abtheilung besteht aus buntem Sandstein, Muschelkalk, Keuper-Mergel und jurassischen Bildungen. 2) Die obere Abtheilung bildet der grüne Sandstein und die Kreide.

III. Die *Tertiär-Formation*, welche 2 Arten von Brennmaterialien enthält. 1) Eine Art unvollkommener Steinkohle, die, wenigstens an manchen Stellen, noch Spuren vegetaler Organisation erkennen lässt, und welche wir *Braunkohle* nennen. 2) Das Bitumen, das bisweilen sich wie die Steinkohlen gebildet zu haben scheint, in Schichten abgelagert ist und welches manchmal bestimmt ein Product der Zersetzung anderer brennbarer Substanzen durch Wirkung der Wärme ist. In diesem letzteren Falle bildet es unregelmässige Anhäufungen oder es imprägnirt die Formation bis zu einer gewissen Entfernung. In seiner Nähe findet man immer vulcanische Felsarten, welche die Formation umgestürzt haben, wie Porphyre, Ophite oder Basalte.

IV. Die *postdiluvianischen Gebilde*, welche die sich noch täglich unter unseren Augen bildenden brennbaren Substanzen enthalten, wie die Torfarten.

Man müsste endlich vielleicht noch eine 5te Bildung von verbrennlichem Mineral unterscheiden, die des *Graphits* oder *natürlichen Wasserbleies*. Dieses findet sich nur in anomaler Lagerung, bildet kleine Anhäufungen in den primitiven oder Uebergangsformationen, oder findet sich auch in Adern.

Verbrennliche Substanz in anomalem Vorkommen.

Graphit. Er muss, wie diess schon Berthier u. m. zeigten, als reine Kohle betrachtet werden. Die analysirte Probe war aus Deutschland, bildet eine compacte, sehr glänzende, fett anzufühlende Masse, die leicht Papier befleckt; im Mörser zerreibt er sich zu kleinen glänzenden Schuppen: spec. Gew. = 2,273. Die Asche besteht grösstentheils aus kleinen Quarzkörnern. Die Zusammensetzung ist

Kohlenstoff. . .	95,12
Asche	5,73
	100,85.

Das geologische Vorkommen des Graphits, seine chemische Zusammensetzung und seine Textur, die oft sehr deutliche krystallinische Schuppen zeigt, lassen vermuthen, dass er nicht auf gleiche Weise wie die anderen verbrennlichen Materien gebildet worden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Graphit Kohlenstoff war in Verbindung mit Kohlenwasserstoffgasen, der sich dann in den Ritzen und Höhlungen der heissen Formationen abgesetzt; sein Entstehen würde dann dem des Graphits der Hochöfen ähnlich seyn, der sich in glänzenden Blättchen in den Ritzen und Höhlungen der Wände des Ofens anlegt.

I. Brennmaterialien der Kohlengebirge.

1) Untere Abtheilung. Uebergangsformation.

Anthracit von Pensylvanien. Kommt aus den Minen Pittville in Pensylvanien, wo er in einem Uebergangs-Thonschiefer vorkommt; man benutzt ihn in der Haushaltung und selbst für grössere Heerde. Sehr homogen,

glasiger, muschlicher Bruch; in den Ritzen irisirend und schöne Färbungen zeigend. Pulver rein schwarz. In der Rothglühhitze verliert er nicht viel von seinem Glanz, allein seine Festigkeit vermindert sich sehr; er zerspaltet sich nach allen Richtungen und zerfällt dann zu kleinen Bruchstücken in der Hand.

Anthracit von Mayenne. Man findet im Mayenne-Departement in Uebergangs-Thonschiefern 2 Sorten von Anthracit. Die eine, in zarten, schuppigen Massen, zwischen den Fingern zerreiblich, graulich schwarz, ist sehr unrein, liefert bis 25 pCt. Asche und wurde nicht analysirt. Die andere ist viel reiner, von Glasglanz, muschlichem Bruch wie die Anthracite von Pensylvanien. Die analysirte Probe ist aus den Minen von Baconnière; an einigen Orten findet man darin kleine Stückchen mineralischer Kohle; in welcher man sehr deutlich die Fasern des Holzes unterscheidet. Pulver rein schwarz.

2) Obere Abtheilung. Steinkohlenformation.

Anthracit aus Wallis. Bildet mehrere Lagen in dem unteren Theil der Steinkohlenformation in Wallis. Die analysirte Probe stammt aus den Minen der Hrn. Treachers und James bei Swansea. Er dient seit einiger Zeit mit Erfolg im Hochofen Gniscedwin; da er zu leicht in kleine Bruchstücke zerfällt, so muss man ihn vorher einer besonderen Zubereitung unterwerfen. Sehr homogen, von glasigem und muschlichem Bruch. Pulver rein schwarz. Verändert beim Glühen nur sehr wenig das Ansehen.

Anthracitische Steinkohle von Rolduc. Findet sich in der Steinkohlenformation von Rolduc bei Aachen;

wird nur zum Kalkbrennen verwendet. Man kann sie betrachten als Uebergangsglied zwischen den Anthraciten und den eigentlichen Steinkohlen; sie besitzt den Glasglanz der compacten Anthracite und die gewöhnlich blätterige Textur der Steinkohlen. Beim Glühen liefert sie ein wenig ölige Materie, verändert aber das Aussehen nur sehr wenig. Pulver rein schwarz.

Steinkohle von Alais. Kommt von der Mine Rochebelle zu Alais, Departement du Gard, wo sie sich in einem Kohlensandstein findet. Bruch ungleich, bläulich schwarz, Glanz ziemlich schwach; hier und da sieht man kleine Schwefelkiesnieren. Die Coaks sind metallähnlich, schwach aufgebläht, aber viel dichter als die der Schmiedekohlen. Pulver schwarzbraun. Die Steinkohle von Rochebelle gilt für *sehr hart*, d. h. schwer zu verbrennen, und eine sehr hohe Temperatur erzeugend. Sie liefert äusserst gute Coaks für den Hochofen.

Steinkohle von Lavaysse. Stammt aus der Mine Lavaysse bei Decazeville, Departement Aveyron. Sie bildet eine sehr mächtige Lage im Kohlensandstein und kommt auf der Seite eines Berges zu Tage. Sie hat einen wenig muschligen Bruch, viel Glanz, aber eher Harz- als Fettglanz; liefert leichte und aufgeblähte Coaks. Man hält sie zur Fabrication der Coaks für Hochöfen für wenig geeignet, wahrscheinlich wegen ihrer Leichtigkeit; sie ist aber sehr geschätzt für den Rost, besonders für Puddelherde. Pulver braun.

Steinkohle von Mons (flênu). Diese Kohle bildet rhomboidale Bruchstücke von auffallender Regelmässigkeit; mittlerer Glanz; brennt mit einer langen Flamme und giebt leichte Coaks. Sie nimmt das Centrum des Steinkohlenbassins von Mons ein. Sie ist sehr zur Gasfabrication gesucht. Pulver braun.

Steinkohle von Mons (2te Varietät flênu). Zeigt nicht die so deutliche und regelmässige Zerklüftung der vorhergehenden. Sonst stimmt sie damit überein.

Steinkohle von Epinac. Hat sehr glänzenden schiefrigen Bruch; die Spalten sind mit Schwefelkiesen oder deren Ausblähungen erfüllt. Sie verliert auch an der Luft ziemlich leicht ihre Festigkeit und zerfällt in kleine Stücke. Beim Glühen vermehrt sie nicht besonders ihr Volum; giebt metallähnliche backende Coaks, in welchen aber leicht die verschiedenen Stücke, woraus sie entstanden, zu erkennen sind. Pulver braun.

Steinkohle von Blanzy. Die analysirte Probe war von der besten Qualität aus den Minen von Blanzy. Der Bruch ist nach einer Richtung sehr blätterig, sehr glänzend, zeigt aber nicht den Fettglanz der Schmiedekohlen; von geringer Festigkeit; schliesst oft Schwefelkies ein. Beim Glühen backen die Stücke ein wenig, trennen sich aber beim gelindesten Druck, behalten ihre Form, nur die Ecken sind etwas abgerundet. Bie Steinkohle von Blanzy ist leicht, brennt mit lebhafter Flamme, die aber nicht lange anhält. Man kann keine Coaks daraus bereiten, sie ist aber zum Heitzen unter Kesseln sehr gesucht. Pulver braun.

Cannelkohle von Lancashire. Wird in den Minen von Vigan, in Lancashire, in einem Kohlensandstein ausgebeutet. Schwarzbraun, ohne Glanz, von compactem und splitterigem Bruch mit sehr scharfen Ecken. Sie zerbricht schwierig, lässt sich mit dem Messer schneiden und drehen, auch macht man in England Zierrathe daraus; in dieser Hinsicht steht sie aber dem Gagat nach, der glänzender ist. Die Cannelkohle fängt an der Kerzenflamme Feuer, und brennt einige Zeit fort. Pulver

schwarzbraun.[1]) Sie liefert hell metallgraue, silberfarbige und sehr glänzende Coaks, die nur gefrittet sind, die Bruchstücke behalten ihre Form, backen aber eins an das andere an.

Steinkohle von Commentry. Sie kommt aus den Minen von Commentry, Departement Allier. Es ist eine wirkliche Cannelkohle, ihr Bruch ist muschlig und ausserordentlich glänzend, brennt mit lebhafter russender Flamme. Diese Steinkohle ist viel glänzender als die Cannelkohle von Lancashire, auch viel härter und lässt sich nicht schneiden. Sie liefert metallähnliche, fast weissgraue, sehr glänzende Coaks, die nur gefrittet sind. Pulver schwarzbraun.

Hauptvarietäten der Steinkohlen des Bassins von Rive-de-Gier.

Es werden hier die Analysen der vorzüglichsten Sorten Steinkohlen des Bassins von Rive-de-Gier zusammengestellt, und man wird sehen, wie die kleinsten Abweichungen in den Quantitäten der Steinkohlen durch ziemlich beträchtliche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung ausgesprochen sind.

Das Bassin von Rive-de-Gier enthält mehrere Lagen von Steinkohlen, welche sich in folgender Ordnung, von unten nach oben, folgen:

1) Die *Mine bourrue*, von ungefähr 1,25 M. mittlerer Mächtigkeit.
2) Die *Mine dernière*, die nur 1 — 2 M. mächtig ist; sie befindet sich in einem Abstand über der vorhergehenden, der von 5 — 12 M. wechselt.
3) Die *petite bourrue*, 3 — 4 Meter über der dernière mine; ist nur einige Centimeter mächtig.

---

[1]) Siehe Richardsons Beschreib. u. Analyse Ann. Bd. 23, S. 51.

4) Die *deux bâtardes;* dieses sind 2 durch eine ungefähr 1 M. mächtige Sandsteinbank getrennte Schichten, die erstere von 1 bis 1,5 M., die andere von 1,5 bis 2 M. Mächtigkeit.

5) Ungefähr 15 M. über den Batardes ist eine 2 Decim. mächtige Schichte, die den Namen *seconde petite mine* oder *seconde mine de la découverte* trägt.

6) 8 M. darüber befindet sich noch eine kleine Ader von derselben Mächtigkeit wie die vorhergehende.

7) *grande masse,* 35 M. über der vorhergehenden. Es ist die Hauptschichte von Rive-de-Gier, sie ist durch ein Bett von feinkörnigem Sandstein, welches die Bergleute den *nerf blanc* nennen, in 2 Theile getheilt. Der untere Theil der grand masse hat 3—4 M. Mächtigkeit und heisst *raffaud* oder *raffort.* Die obere, *maréchal* genannte, ist 3 — 4 $^1/_2$ Meter mächtig.

8) Endlich ist 32 M. über der grande masse eine kleine 0,3 bis 1 M. mächtige Schichte, die den Namen *mine de la découverte* führt. Von allen diesen Schichten werden bloss 3 ausgebeutet; nämlich die grande masse, die Bâtardes und die mine bourrue. Der District von Rive-de-Gier schliesst eine sehr grosse Zahl von Gruben ein; ich untersuchte die in 4 derselben vorkommenden Steinkohlen.

1) Grube von Grand-Croix.

Die Steinkohlen von Grand-Croix sind backender, bessere Schmiedekohlen als die anderen Steinkohlen von Rive-de-Gier. Ihr Klein ist zur Fabrication der Coaks sehr gesucht. Man beutet darin aus die Minen raffaud, maréchal (grande masse) und die Bâtardes.

Steinkohle aus der Maréchal. Sie ist von vorzüglicher Qualität, sehr backend; sie zertheilt sich in gröbliche rectanguläre Bruchstücke, niemals aber flache Blätter. Sie ist schön schwarz, sehr lebhaft fettglänzend und liefert sehr aufgeblähte Coaks. Pulver braun.

Steinkohle von Raffaud. Diese unterscheidet sich von der vorhergehenden durch einen mehr schiefrigen Bruch, auch erscheint sie weniger homogen; sie liefert weniger aufgeblähte Coaks als die vorhergehende. Sie wird auch für härter gehalten. Pulver braun.

2) Grube Corbeyre.

Steinkohle aus den Bâtardes, Puits-Henry. Sie steht in ihrem Ansehen der aus Raffaud von Grand-Croix nahe, ebenso ihre Coaks. Sie hält die Mitte zwischen den harten und trockenen Steinkohlen von Grand-Croix und den Schmiedekohlen von demselben Orte. Pulver braun.

3) Grube Cimetière.

Diese Steinkohlen hält man zu Rive-de-Giers für wenig geeignet zum Schmieden, sie sind aber sehr gesucht für den Haushalt und unter grosse Kessel. Die Dampfschiffe der Rhone und Saône consumiren keine anderen.

Steinkohle von Bourrue. Sie hat einen viel weniger lebhaften Fettglanz als die vorhergehenden; die schiefrige Textur ist undeutlicher, sie liefert aufgeblähte Coaks, die aber weniger glänzen. Pulver braun.

Steinkohle von seconde bâtarde. Sie ist der vorhergehenden ähnlich; die Textur ist schiefrig, nach einer Richtung sehr grossblättrig, und giebt der vorigen ähnliche Coaks. Pulver braun.

4) Grube von Couzon.

Steinkohle der Bâtardes. Diese gleicht der vorigen, nur ist die Schiefertextur deutlicher und der Glanz lebhafter; die Coaks sind aufgebläht wie die der Steinkohlen von Cimetière. Pulver braun.

Steinkohle der Grande-masse. Sie besitzt sehr wenig Glanz; ungleichen, aber keineswegs schiefrigen Bruch. Die Coaks sind aufgebläht, aber weniger als die der Steinkohlen von Grande-Croix, denn man unterscheidet oft die verschiedenen, der Verkohlung unterworfenen Stücke. Pulver schwarzbraun.

Folgendes sind die Resultate der Analysen der Steinkohlen von Rive-de-Gier, tabellarisch zusammengestellt.

Bezeichnung.		Nach Abzug der Asche.			Coaks.	
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.		
Steinkohlen von Grand-Croix	Maréchal .	89,04	5,23	5,73	sehr aufgebl.	68,5
	Raffaud . .	89,07	4,93	6,0	„	69,8
Steinkohlen v. Puits Henry, bât.		90,53	5,05	4,42	aufgebläht	76,3
„ Cimetière	Bourrue	85,08	5,46	9,46	„	70,9
	Bâtarde	87,45	5,77	6,78	„	69,1
„ Couzon	Bâtarde	84,89	5,75	9,36	„	64,6
	Gr. Mass.	86,30	5,27	8,43	„	65,6

Hinsichtlich ihrer Anwendungen in den Gewerben kann man 3 Hauptsorten der Steinkohlen von Rive-de-Gier unterscheiden.

1) Die *Maréchal-Steinkohlen (Schmiedekohlen)*, vortrefflich zum Schmieden, geben sehr aufgeblähte Coaks

Hierher gehört die Steinkohle von Grande-Croix, unter denen die Maréchalkohle diese Eigenschaft im höchsten Grade besitzt, die von Raffaud ist härter, und man sieht, dass in dieser der Wasserstoffgehalt geringer ist.

2) *Die harten Schmiedekohlen;* diess ist die von Puits-Henry; diese Kohle wird etwas anthracitisch und der Kohlenstoffgehalt ist viel bedeutender.

3) Die *Steinkohlen mit langer Flamme* sind weniger auf den Rost und zum häuslichen Gebrauch gesucht. Sie stehen ihren Eigenschaften nach den Steinkohlen von Mons sehr nahe, an die sie sich durch ihre Zusammensetzung reihen. Die Kohlen von Couzon und Cimetière gehören in diese Klasse. Man sieht, dass der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt bemerklich grösser ist, und der Kohlenstoffgehalt um so geringer.

Vorstehende Analysen zeigen, dass die Zusammensetzung der Steinkohlen aus der Kohlenformation in ziemlich ausgedehnten Grenzen variirt, dass sie aber bemerklich constant oder fast constant bleibt für die Steinkohlen derselben Qualität. Diess sieht man aus der unten folgenden Tafel. Nach ihrer Anwendung in den Gewerben kann man die Steinkohlen in 5 Arten abtheilen.

1) Die *Anthracite.* Diese verändern beim Glühen ihr Ansehen nur wenig, die Bruchstücke behalten ihre scharfen Ecken und kleben nicht aneinander an. Das Pulver ist rein schwarz oder graulich schwarz; sie verbrennen sehr schwierig, auch wurden sie bis jetzt in Europa nur zum Ziegel- und Kalkbrennen verwendet. In den Vereinsstaaten aber werden sie jetzt in ungeheurer Quantität verbraucht für den häuslichen Heerd und selbst für grosse Kessel, und in Wallis fängt man an, den Anthracit mit Erfolg in Hochöfen zu verwenden. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass der Anthracit in den me-

tallurgischen Gewerben den Rang einnehmen wird, der ihm nach seiner Wärmemenge, welche er bei Gleichheit des Volums zu erzeugen im Stande ist, zukömmt.

2) Die *fetten und starken oder harten Steinkohlen.* Sie geben metallähnliche, aufgeblähte Coaks, die schwerer als die der Schmiedekohlen sind. Sie sind für solche metallurgische Operationen am geschätztesten, welche ein lebhaftes und anhaltendes Feuer verlangen, und sie liefern die besten Coaks für Hochöfen. Von den Schmiedekohlen unterscheiden sie sich nur durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt; ihr Pulver ist schwarzbraun.

3) *Die fetten Schmiedekohlen.* Diese liefern metallähnliche, sehr aufgeblähte Coaks und sind für das Schmieden am geschätztesten. Sie sind schön schwarz, von charakteristischem Fettglanz; das Pulver ist braun. Sehr oft sind sie zerbrechlich und zertheilen sich in rectanguläre Bruchstücke. Als Typen dieser Art führe ich die beiden Kohlen von Grande-Croix und die Cakingkohle von Newcastle an.

4) *Die fetten Steinkohlen mit langer Flamme.* Diese liefern noch gewöhnlich aufgeblähte, metallähnliche Coaks, aber weniger als die Schmiedekohlen; oft erkennt man noch die zur Verkohlung angewendeten Bruchstücke, die aber sehr gut aneinander kleben. Diese Steinkohlen sind für Rostfeuer sehr gesucht, wenn man ein lebhaftes Feuer bedarf, wie beim Puddeln. Ebenso dienen sie sehr gut für den Hausgebrauch, und man zieht sie zur Leuchtgasbereitung vor. Für Hochöfen geben sie oft gute Coaks, aber immer in ziemlich kleiner Quantität. Als Typus dieser Art wähle ich die Flênu von Mons. Auch reiht sich die Cannelkohle von Lancashire hier an. Das Pulver dieser Steinkohlenart ist braun, wie das der Schmiedekohlen.

5) *Die trockenen Steinkohlen mit langer Flamme.* Diese liefern metallähnliche, kaum gefrittete Coaks; oft adhäriren die verschiedenen Bruchstücke nur sehr schwach. Unter grosse Kessel sind sie noch brauchbar, sie brennen mit einer langen Flamme, die aber bald aufhört; sie liefern keine so intensive Hitze als die Steinkohlen der vorhergehenden Klasse.

In nachstehender Tabelle ist die elementare Zusammensetzung der Brennmaterialien aus der Kohlenformation übersichtlich zusammengestellt:

Bezeichnung der Kohle.	Vorkommen.	Beschaffenheit der Coaks.	Spec. Gewicht.	Zusammensetzung.				Nach Abzug d. Asche.				1000 Atom. Kohlenstoff sind verbund. mit Atomen	
				Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Coaks, erhalt. beim Glühen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Wasserstoff	Sauerstoff.
I. Anthracite.	Pensylvanien	pulverig	1,462	90,45	2,43	2,45	4,67	89,5	94,89	2,55	2,56	329	20
	Walliserland.	ebenso	1,348	92,56	2,33	2,53	1,58	91,3	94,05	3,38	2,57	440	21
	Mayenne	ebenso	1,367	91,98	3,92	3,16	0,94	90,9	92,85	3,96	3,19	522	26
	Rolduc	ebenso	1,343	91,45	4,18	2,12	2,25	89,1	93,56	4,28	2,16	560	17
II. Fette u. harte Steinkohlen.	Alais (Rochebelle) . .	aufgebläht	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	77,7	90,55	4,92	4,53	666	38
	Rive-de-Gier (P. Henry)	ebenso	1,315	87,85	4,90	4,29	2,96	76,3	90,53	5,05	4,42	684	37
III. Fette Schmiedekohlen (maréchales).	Rive-de-Gier { 1. . .	sehr aufgebläht	1,298	87,45	5,14	5,63	1,78	68,5	89,04	5,23	5,73	719	49
	Grand-Croix { 2. . .	ebenso	1,302	87,79	4,86	5,91	1,44	69,8	89,07	4,93	6,—	678	51
	Newcastle (Richardson)	ebenso	1,280	87,95	5,24	5,41	1,40	—	89,19	5,31	5,50	729	47
IV. Fette Steinkohlen mit langer Flamme.	Flenu v. Mons { 1. .	aufgebläht	1,276	84,67	5,29	7,94	2,10	—	86,49	5,40	8,11	765	72
	Flenu v. Mons { 2. .	„	1,292	83,87	5,42	7,03	3,68	—	87,07	5,63	7,30	782	64
	Rive-de-Gier { Cimetière { 1.	„	1,288	82,04	5,27	9,12	3,57	70,9	85,08	5,46	9,46	786	85
	Rive-de-Gier { Cimetière { 2.	„	1,294	84,83	5,61	6,57	2,99	69,1	87,45	5,77	6,78	808	59
	Rive-de-Gier { Couzon { 1.	„	1,298	82,58	5,59	9,11	2,72	64,6	84,89	5,75	9,36	830	84
	Rive-de-Gier { Couzon { 2.	„	1,311	81,71	4,99	7,98	5.32	65,6	86,30	5,27	8,43	748	75
	Lavaysse	„	1,284	82,12	5,27	7,48	5,13	57,9	86,56	5,56	7,88	787	70
	Lancashire (Cannelkohle)	„	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	85,81	5,85	8,34	834	74
	Epinac	„	1,353	87,12	5,10	11,25	2,53	62,5	85,22	5,23	11,55	769	106
	Commentry	„	1,319	83,72	5,29	11,75	0,24	63,4	82,92	5,30	11,78	783	117
V. Trockne Steink. m. lang. Flamme.	Blanzy	gefrittet	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	57,—	78,26	5,35	16,39	837	160

Aus den beiden letzten Columnen der Tabelle ersieht man, wie die Zahlen der Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs für eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome in jeder Gattung der Brennmaterialien verschieden ist. Wenn wir von der dritten Art, den *fetten Schmiedekohlen* ausgehen, und damit die zweite, die *fetten und starken Steinkohlen*, vergleichen, so finden wir einen ziemlich constanten Wasserstoffgehalt, dagegen eine bemerkliche Verminderung des Sauerstoffs, der sich durch Kohlenstoff ersetzt findet.

Gehen wir von der zweiten Art zur ersten über, den *anthracitischen Steinkohlen*, so bemerken wir, dass sowohl der Wasserstoff als auch der Sauerstoff sich vermindert, und dass der Kohlenstoffgehalt in demselben Verhältnisse grösser wird. Vergleicht man die Schmiedekohlen mit der vierten Art, den *fetten Steinkohlen mit langer Flamme*, so sieht man, dass der Sauerstoff, im Verhältniss zum Wasserstoff, beträchtlich vermehrt ist und dass der Wasserstoffgehalt gleichfalls ein wenig grösser ist; aber die grössere Anzahl von Atomen Wasserstoff, die in der vorletzten Columne der Tabelle angegeben ist, rührt zum grossen Theil von der Kohlenstoffverminderung her. In der fünften Art endlich, den *trockenen Steinkohlen mit langer Flamme*, ist der Sauerstoffgehalt noch sehr merklich grösser und durch eine entsprechende Menge Kohlenstoff ersetzt.

Man sieht hieraus, dass die fetten Steinkohlen auf zweierlei Weisen zu trockenen werden können; in dem Falle, wo sie sich dem Anthracit nähern, wird der Wasserstoff und Sauerstoff durch Kohlenstoff ersetzt; nähern sie sich den mehr neueren Brennmaterialien, den Braunkohlen, so ist der Kohlenstoff durch Sauerstoff ersetzt

und das Verhältniss von diesem zum Wasserstoff steigt alsdann.

II. Steinkohlen der secundären Formation.

1) Untere Abtheilung (Keuper, jurassische Formation).

Steinkohle von Noroy. Diese kommt im Keuper der Vogesen vor; die Formation besteht abwechselnd aus Keuper, Gyps und Sandsteinschiefer. Diese Steinkohle ist sehr unrein, enthält viel, durch die ganze Masse zerstreuten, Schwefelkies, von reinem mattem Schwarz. Der Bruch ist ungleich, niemals schiefrig. Beim Glühen ändert sie die Form nicht und die Bruchstücke backen nicht. Pulver braun.

Anthracit von Lamure. Stammt aus einer Mine in der Gemeinde Lamotte, Canton Lamure, Dep. de l'Isère. Sie kommt in einer Formation vor, die, nach der Beschaffenheit der Fossilien, welche sie enthält, dem Lias zugeschrieben werden muss, die aber zu gleicher Zeit die Pflanzenabdrücke der Steinkohlenformation aufweist. Diese Formation wurde stark umgestürzt und aus ihrer Stelle gerückt durch primitive Felsarten, welche sehr wahrscheinlich einen grossen Einfluss auf die Beschaffenheit des Brennmaterials ausgeübt haben. Der Anthracit von Lamure ist ausserordentlich hart, schwarz, ein wenig ins Graue, mit sehr lebhaftem Glasglanz. Bruch muschlig mit äusserst scharfen Ecken. Hier und da findet man in der Masse matte, viel weniger harte Theile, die oft Ausblühungen von Schwefelkies einschliessen. Pulver graulich schwarz. Beim Glühen verändert er das Ansehen nur wenig, behält seinen Glanz, wird aber viel brüchiger.

Anthracit von Maco. Kommt genau in einer gleichen geologischen Lage vor wie der vorige, hat aber nicht den grossmuschligen Bruch desselben.

Steinkohle von Obernkirchen. Bildet nur eine kleine Schichte von 0,40 M. Mächtigkeit mitten in einer sehr mächtigen Sandsteinformation in Lippe-Schaumburg. Die meisten deutschen Geologen halten diesen Sandstein für den Quadersandstein, der die obere Abtheilung des Lias ausmacht; andere hingegen glauben, dass er dem grünen Sandstein entspreche. Die Steinkohle von Obernkirchen ist eine fette Schmiedekohle, von ausgezeichneter Qualität, sie backt sehr gut und liefert sehr aufgeblähte Coaks. Man benutzt sie fast ausschliesslich in den Hüttenwerken des nördlichen Deutschlands. Sie gleicht im Aussehen den Schmiedekohlen von Rive-de-Gier, nur ist ihr Glanz weniger lebhaft, auch zerfällt sie sehr leicht in Klein.

Steinkohle von Ceral. Bildet zwei ziemlich ausgedehnte Lager in den untern Mergeln des unteren Ooliths von Ceral, Gemeinde Lavancas, Departement Aveyron. Sie brennt sehr gut und wird zu Milhau, zu Sainte-Affrique und der ganzen Umgegend zum Ziegelbrennen u. s. w. benützt. Sie gleicht den Steinkohlen mit langer Flamme aus der Kohlenformation. Sie ist sehr zerbrechlich und zertheilt sich in rhomboidale Stücke; diese Zerbrechlichkeit hat ihre Ursache in kleinen Ausblühungen von Schwefelkiesen, welche die Blätter der Kohle trennen. Sie liefert gefrittete, metallähnliche Coaks; die Stücke backen sehr gut. Pulver braun.

2. Abtheilung. Kreideformation.

Steinkohle von Saint-Giron. Kommt in Schichten von sehr geringer Mächtigkeit in der Alaungrube von Osile

vor, in Sandsteinbänken, die dem grünen Sandstein entsprechen. Es ist eine sehr glänzende Pechkohle, von muschlichem Bruch, sehr hart, die lange Zeit zu Bijouterien und Schmucksachen benutzt wurde. Sie liefert glänzende metallähnliche Coaks, die Bruchstücke runden sich ab und kleben ziemlich fest zusammen. Pulver braun.

Pechkohle von Sainte-Colombe. Kommt wie die vorige vor, und wird zu Bijouterien geschnitten. Die Coaks sind metallähnlich, die Stücke behalten ihre Form, haften aber ziemlich stark zusammen. Pulver braun.

III. Brennmaterialien der Tertiär-Formation.

Braunkohle von Bouches-du-Rhône. Findet sich in fast allen Theilen des durch den Süsswasserkalk des mittäglichen Frankreichs eingenommenen tertiären Bassins. Die analysirte Probe ist aus der Grube von Grand-Rocher, Gemeinde Pengoin bei Aix, Depart. Bouches-du-Rhône. Diese Steinkohle ist sehr schieferig, rein schwarz, sehr glänzend; die Holztextur ist nicht mehr daran zu erkennen, ausgenommen an gewissen, weniger veränderten Stellen, welche sich durch ihre braune Farbe unterscheiden. Die Coaks sind graulich schwarz, die Bruchstücke haben ihre Form behalten und backen nicht. Sie brennt mit sehr glänzender russender Flamme. Pulver braun.

Braunkohle von Dax. Ist schön schwarz, von ungleichem Bruch, wenig glänzend, zeigt keine Holztextur. Beim Glühen verändern die Stücke das Ansehen nicht und kleben nicht zusammen. Pulver braun.

Braunkohle vom Meisner. Findet sich in einer Thonschichte, die auf Muschelkalk liegt, und den oberen Theil des Plateaus des Meisners bildet. An einigen Stellen

ist die Braunkohle durch eine Basaltlage bedeckt, welche in der Axe des Berges zu Tage steht und das Plateau überdeckt; an diesen Stellen hat sie eine sehr auffallende Veränderung erlitten, sie zertheilt sich perpendiculär auf die Fläche der Schichte, in prismatische Stücke. Die analysirte Probe ist ausserordentlich glänzend, von muschligem Bruch und gleicht dem schöneren Gagat, zerbröckelt aber leichter. Beim Glühen backen die Stücke ein wenig, ohne aber sich zu fritten. Pulver schwarzbraun.

Braunkohle der Nieder-Alpen. Wird im Süsswasserkalk ausgebeutet. Ist von guter Qualität und kann zum Schmieden angewendet werden. Sie ist schwarz, fettglänzend, compact und liefert etwas aufgeblähte Coaks. Pulver hellbraun.

Braunkohle von Ellnbogen in Böhmen. Bildet eine mächtige Lage in einer thonigen Tertiarformation. Man benutzt sie zum Porzellanbrennen. Sie ist compact, homogen wie Gagat, von mattem muschligem Bruch, schwärzlich braun, das Pulver ist aber röthlich braun. Sie liefert metallisch glänzende, sehr leichte Coaks.

Bituminöse Braunkohle von der Insel Cuba. Ist ausserordentlich bituminös und bildet den Uebergang von den Braunkohlen zu den Bitumen oder Asphalten. Ihr geologisches Vorkommen ist uns unbekannt, alles lässt aber vermuthen, dass sie der Tertiärformation angehört. Sie ist sammtschwarz, sehr fettglänzend. In der Wärme schmilzt sie leicht und lässt als Rückstand aufgeblähte, äusserst leichte Coaks. Pulver schwarz.

Asphalt von Mexico. Heisst in Mexico chapopote. Das Vorkommen ist unbekannt. Er ist schwarz, sehr glänzend, und riecht ausserordentlich stark und unangenehm. Er schmilzt unter 100°. Pulver schwarz.

Braunkohle von Griechenland. Wird an den Ufern des Alpheus in Eleusis ausgebeutet. Sie ist dickblätterig,

matt schwarz, und lässt vegetabilische Organisation erkennen. Einige Stücke hatten vollkommene Holzstructur. Beim Glühen veränderten sie ihre Form nicht. Diese Braunkohle findet sich in einer Tertiärformation von gleichem Alter wie die Pariser Süsswasserformation. Die analysirte Probe wurde vorher mit verdünnter Salzsäure behandelt, um ihr den reichlichen Gehalt an kohlensaurem Kalk zu entziehen, den man in der Asche findet. Pulver braun.

Kölnische Umbra. Bildet sehr mächtige Lagen in einer neuen Sand- und Thonformation, die sich längs dem Rhein von Coblenz bis Bonn erstreckt. Sie ist brüchig, röthlichbraun, zeigt noch sehr deutliche Holztextur, und giebt eine Kohle, die der Holzkohle gleicht. Pulver braunroth.

Fossiles Holz von Usnach. Findet sich ziemlich reichlich in einer Braunkohle in der Molasse von Usnach, an den Ufern des Zürcher Sees. Man hält diese Molasse für einer späteren Zeit angehörend, als die Ablagerung des Pariser Gypsbeckens, die Holztextur ist noch vollkommen, die Farbe ist fast schwarzbraun. Sie ist sehr hart, lässt sich nicht schneiden, aber mit vieler Mühe in einem Mörser zerstossen. Pulver hellbraun.

Wir können 3 Hauptarten von Brennmaterialien der Tertiärformation unterscheiden:

1) Die vollkommenen Braunkohlen, welche keine Holztextur mehr besitzen.

2) Die unvollkommenen Braunkohlen, welche die Holztextur mehr oder weniger bewahrt haben.

3) Die Braunkohlen, die zu den Bitumen übergehen.

In der folgenden Tabelle findet man die Zusammensetzung der analysirten Braunkohlen gleichzeitig zusammengestellt mit den Analysen der Brennmaterialien der secundären Formation.

Bezeichnung.		Vorkommen.	Beschaffenheit der Coaks.	Spec. Gewicht.	Zusammensetzung.				Nach Abzug d. Asche.				1000 Atom. Kohlenstoff sind verbund. mit Atomen:	
					Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Coaks beim Glühen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Secundäre Formation.														
I. Untere Abtheilung	Anthracit	Lamure	pulverig	1,362	89,77	1,67	3,99	4,57	89,5	94,07	1,75	4,18	227	34
	dito	Macot	ebenso	1,919	71,49	0,92	1,12	26,47	88,9	97,23	1,25	1,52	156	12
	Steinkohlen	Obernkirchen	sehr aufgebläht	1,279	89,50	4,83	4,67	1,—	77,8	90,40	4,88	4,72	661	40
	dito	Céral	gefrittet	1,294	75,38	4,74	9,02	11,86	53,3	84,56	5,32	10,12	771	92
	dito	Noroy	pulverig	1,410	63,28	4,35	13,17	19,20	51,2	78,32	5,38	16,30	841	159
II. Obere Abtheilung	Pechkohle	Saint-Girons	gefrittet	1,316	72,94	5,45	17,53	4,08	42,5	76,05	5,69	18,26	916	184
	dito	Saint-Colombe	ebenso	1,305	75,41	5,59	17,91	0,89	42,0	76,19	5,84	18,07	941	182
Tertiäre Formation.														
I. Vollkommene Braunkohle.		Dax	pulverig	1,272	70,49	5,59	18,93	4,99	49,1	74,19	5,88	20,13	970	207
		Bouches-du-Rhône	ebenso	1,254	63,88	4,58	18,11	13,43	41,1	73,79	5,29	20,92	878	217
		Meisner	ebenso	1,351	71,71	4,85	21,67	1,77	48,5	73,—	4,93	22,07	827	231
		Nieder-Alpen	ebenso	1,276	70,02	5,20	21,77	3,01	49,5	72,19	5,36	22,45	910	238
II. Unvollkommene Braunkohle.		Griechenland	analog der	1,185	61,20	5,—	24,78	9,02	38,9	67,28	5,49	27,23	1000	309
		Köln	Holzkohle	1,100	63,29	4,98	26,24	5,49	36,1	66,96	5,27	27,77	964	318
		Usnach (foss. Holz)	ebenso	1,167	56,04	5,70	36,07	2,19	—	57,29	5,83	36,88	1247	492
III. Braunkohle, in Bitumen übergehend.		Ellnbogen	aufgebläht	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	27,4	77,64	7,85	14,51	1238	143
		Cuba	ebenso	1,197	75,85	7,25	12,96	3,94	39,0	78,96	7,55	13,49	1257	126
Asphalt			ebenso	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	9,0	81,46	9,57	8,97	1438	84

Vergleichen wir die vorstehende Tafel mit der ersten, in welcher die brennbaren Substanzen der Kohlenformation aufgeführt sind, so finden wir, dass die brennbaren Substanzen der secundären Formation eine analoge Zusammensetzung haben, wie die der älteren Formationen, und dass man in der unteren Abtheilung der ersteren alle die Steinkohlenvarietäten unterscheiden kann, die wir in der eigentlichen Steinkohlenformation gefunden haben.

Die Anthracite von Lamure und Macot, die im Lias vorkommen, sind ebenso zusammengesetzt wie die der Uebergangsformation.

Die Steinkohle von Obernkirchen, welche sich im Sandstein vorfindet, der dem oberen Lias entspricht, besitzt die Zusammensetzung der fetten und starken Steinkohlen Nr. II der Kohlenformation.

Die Steinkohle von Céral, welche im unteren Oolit gefunden wird, reiht sich ihrer Zusammensetzung so wie ihren metallurgischen Anwendungen nach an die fetten Steinkohlen mit langer Flamme Nr. IV.

Die Brennmaterialien der oberen Abtheilung der secundären Formation, d. h. des grünen Sandsteins oder der Kreide, nähern sich dagegen in ihrer Zusammensetzung den Brennmaterialien der tertiären Formation oder den Braunkohlen.

Die Zusammensetzung der brennbaren Substanzen der tertiären Formation weicht von der in den älteren Formationen darin ab, dass der Kohlenstoff sehr bemerklich weniger beträgt und durch Sauerstoff ersetzt ist. Die Zusammensetzung dieser Substanzen nähert sich also mehr und mehr der des Holzes, ihre Kohle wird zu gleicher Zeit mehr und mehr trocken. Die Pechkohle der Kreide liefert noch beim Verkohlen gefrittete Coaks,

während die Braunkohlen der Tertiärformation schon eine nicht metallische Kohle liefern, deren Bruchstücke niemals kleben, und die sich mehr oder weniger der Holzkohle nähert.

Was von den brennbaren Materien der Tertiärformation gesagt wurde, gilt aber keineswegs für die in Bitumen übergehende Braunkohlen und für die eigentlichen Bitumen. Diese liefern im Gegentheil ausserordentlich aufgeblähte, im Allgemeinen wenig reichliche Coaks; sie unterscheiden sich aber durch ihre sehr leichte Schmelzbarkeit, welche bisweilen unter 100° statt hat. Von allen vorhergehenden weicht diese Art von brennbaren Materien in ihrer Zusammensetzung durch die grosse Menge Wasserstoff ab, welche sie enthält.

IV. Brennmaterialien aus den postdiluvianischen Gebilden.

Torf von Vulcaire bei Abbeville. Ist in einem sehr weit vorgeschrittenen Veränderungszustand, zeigt indessen hier und da Bruchstücke von Vegetabilien, die ihre Form erhalten haben. Farbe dunkelbraun; Pulver braun.

Torf von Long bei Abbeville. Ist in Allem dem vorhergehenden gleich.

Torf von Champ-du-Feu bei Framont (Vogesen). Dieser Torf ist etwas weniger verändert als die vorhergehenden, enthält indessen nur wenige unversehrte Pflanzen.

In der nachstehenden kleinen Tabelle sind die analysirten 3 Torfvarietäten mit der mittleren Zusammensetzung verschiedener Holzarten, und der Zusammensetzung der zur Pulverfabrication benutzten rothen Kohle von Bouchet zusammengestellt.

Bezeichnung.	Zusammensetzung.				Nach Abzug der Asche.		
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Torf von Vulcaire . . .	57,03	5,63	31,76	5,58	60,40	5,96	33,64
Torf von Long	58,09	5,93	31,37	4,61	60,89	6,21	32,90
Torf von Champ-du-Feu	57,79	6,11	30,77	5,33	61,05	6,45	32,50
Rothe Kohle von Bourdaine-du-Bouchet . . .	71,42	4,85	22,91	0,82	72,01	4,89	23,10
Holz, mittlere Zusammensetzung					49,07	6,31	44,62

Die analysirten Torfsorten haben augenscheinlich dieselbe Zusammensetzung. Das Verhältniss zwischen der Anzahl der Atome des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ist fast genau wie 3 zu 1, während in unzersetztem Holz es wie 2 zu 1 ist. Die rothe Kohle von Bouchet enthält noch eine beträchtliche Menge Sauerstoff und Wasserstoff, und ihrer Zusammensetzung nach nähert sich diese unvollkommene Kohle gewissen Braunkohlen.

Es wurde nun noch von einigen dieser brennbaren Substanzen der Stickstoffgehalt bestimmt, und zwar beträgt der Stickstoff in Procenten folgende Mengen, wobei die Asche schon im Abzug genommen ist.

Anthracit von Lamure	0,37	pCt.
Schmiedekohle von Grande-Croix	1,73	»
Steinkohle von Obernkirchen .	1,68	»
Braunkohle von Ellnbogen . . .	1,86	»
Torf von Vulcaire	2,21	»

Diese Resultate genügen, um zu zeigen, zwischen welchen Grenzen der Stickstoffgehalt in der Zusammen-

setzung der mineralischen Brennmaterialien variirt. In den Anthraciten ist sein Verhältniss sehr gering, in den anderen brennbaren Materien variirt er aber zwischen 1,5 und 2 Procent.

In den Tabellen wurde die Summe des Sauerstoffs und des Stickstoffs als Sauerstoff allein berechnet, in den Spalten, wo sich die Atomverhältnisse zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff angezeigt finden. Diese Verhältnisse sind demnach nicht ganz genau, aber die Differenz ist von sehr geringer Wichtigkeit.

(Auszug aus den Annal. des Mines T. XII, p. 161—260.)

Ueber die Aether einiger Pyrogensäuren und über einen neuen durch Einwirkung des Chlors auf Brenzschleimäther erzeugten Aether;

von *J. Malaguti.*

Der von mir, bei Darstellung der Aether einiger Pyrogensäuren, beabsichtigte Zweck war, nicht die Analysen dieser Säuren zu bestätigen, denn (abgesehen von der Geschicklichkeit der Chemiker, die sie angestellt haben) nichts liess bis jetzt an ihrer Genauigkeit zweifeln. Allein da die Aether der Pyrogensäuren noch nicht bekannt waren, so schmeichelte ich mir, bei ihrem Studium einigen Thatsachen zu begegnen, die, im Verein mit meinen eigenen Erfahrungen, mich berechtigten, die Pyrogensäuren von einer ganz eigenthümlichen Seite zu betrachten.

Nach der Entdeckung und Untersuchung des Brenzschleimäthers, Brenzcitronenäthers und Brenzweinäthers, entsagte ich, da ich überzeugt war, dass diese Körper mir zur Erreichung meines Hauptzwecks nichts halfen, dem erneuten Studium, und beschloss die darüber gemachte Untersuchung bekannt zu machen, weniger um 3 neue Aetherverbindungen, als um die klare und hervorstechende Wirkung des Chlors auf einen dieser 3 Aether, den Brenzschleimäther, kennen zu lehren, eine Wirkung, die, wie ich glaube, die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient.

Da ich bei der Beschreibung des Brenzschleimäthers auf die näheren Details eingehe, so beschränke ich mich für die beiden anderen Aether auf eine einfache und reine Angabe, da sie nicht mehr Interesse darbieten, als diess ein anderes aus einer Säure und einer bekannten Base gebildetes Salz darbieten würde.

Den Brenzcitronenäther und Brenzweinäther erhält man nach dem nämlichen Verfahren, welches zur Darstellung des Citronenäthers dient; fast nur mit dem Unterschied, dass 4- oder 5mal cohobirt und die Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt werden muss.

Beide Aether lassen sich destilliren, allein ein Theil zersetzt sich; das Destillat ist, nach dem Waschen, sehr reiner Aether.

Ich halte es für nützlich und bequem, die Eigenschaften beider Aether in einer vergleichenden Tabelle anzugeben: man wird auf diese Weise leichter die Unterschiede dieser beiden Körper, welche sich in mehrfachen Beziehungen ähnlich sind, auffassen.

	Brenzcitronenäther.	*Brenzweinäther.*
Consistenz	flüssig	ebenso
Farbe	farblos durchsichtig	ebenso
Geschmack	bitter, durchdringend	ebenso
Geruch	schwach nach Calamus aromaticus	ebenso
Dichtigkeit	1,040 bei + 18°,5 C.	1,016 b. + 18°,5C.
Löslichkeit	in allen Verhältnissen in Alkohol u. Aether; kaum merkl. in Wasser	ebenso
Siedepunct	bei + 225; Spannung 78,8 Ctm., steigt aber sogleich, da sich ein Theil zersetzt.	bei + 218°; Spannung 75,8 Ctm., steigt aber sogleich da sich ein Theil zersetzt
Reaction	neutral	ebenso
Entzündlichkt.	keine bei Annäherung einer brennenden Kerze an den Aether bei gewöhnl. Temperatur, bei höherer entsteht eine weisse reine Flamme	ebenso
Wirk. von Kali	Bildung des Kalisalzes u. Entwickelung von Alkohol	ebenso
Wirk. von Ammoniakgas	nichts	ebenso
Wirk. v. Kalk, Baryt, Strontian, Wasser und salpeters. Silberoxyd	Niederschlag in Salpetersäure löslich	kein Niederschlag
Wirk. der Salpetersäure	in der Kälte nichts; heiss, langsame Zersetzung	dieselbe Wirkung, aber stärker
Wirk. d. Salzsäure	keine, weder heiss noch kalt	in der Kälte, Auflösung ohne Zersetzung; bei + 80° ohngefähr, unmittelb. Zersetzung

	Brenzcitronenäther.	*Brenzweinäther.*
Wrk. d. Schwefelsäure	kalt, Auflösung ohne Zersetzung; heiss, unmittelbare Zersetzung mit Entwickelung v. schwefeliger Säure u. Absatz von Kohle	kalt, Auflösung u. langsame Zersetzung; heiss, unmittelb. Zersetzung mit Entwickelung von schwefliger Säure und Absatz von Kohle
Wirk. v. Chlor, Brom u. Jod	nichts	ebenso
Wirk. v. Wasser	bei längerer Berührung Zersetzung in Säure u. Alkohol	ebenso

Die folgenden Analysen bestätigen vollkommen die von Dumas für die Brenzcitronensäure gefundene Zusammensetzung und Atomgewicht, ebenso die von Pelouze für die Brenzweinsäure gefundene Zusammensetzung und Atomgewicht.

0,336 Grm. Brenzcitronenäther gaben:

Kohlensäure 0,709 = Kohlenstoff . 58,54

Wasser . . . 0,230 = Wasserstoff . 7,59.

0,680 Grm. gaben:

Kohlensäure 1,440 = Kohlenstoff . 58,55

Wasser . . . 0,474 = Wasserstoff . 7,73.

Als Mittel erhält man hieraus:

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	58,44	$= C_9$	687,855	58,53	Brenzweinsäureäther $C_5\ H_4\ O_3 + C_4 H_{10} O$.
Wasserstoff	7,66	$= H_{14}$	87,357	7,43	
Sauerstoff	33,90	$= O_4$	400,000	34,04	
	100,00.		1175,290	100,00.	

0,380 Grm. Brenzweinäther gaben:

Kohlensäure 0,794 = Kohlenstoff . 57,77

Wasser . . . 0,502 = Wasserstoff . 8,82

0,566 Grm. gaben:

Kohlensäure	1,169	=	Kohlenstoff .	57,10
Wasser . .	0,435	=	Wasserstoff .	8,53.

Als Mittel erhält man:

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	57,43	= C_9 .	687,933 .	57,91	Brenzweinsäureäther
Wasserstoff	8,67	= H_{16}	99,827 .	8,31	$C_5 H_6 O_3$
Sauerstoff .	33,90	= O_4 .	300,000 .	33,78	$+ C_4 H_{10} O$.
	100,00.		1187,760	100,00.	

Brenzschleimäther.

Man bereitet den Brenzschleimäther, indem man 10 Theile Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 und 5 Th. Salzsäure zur Hälfte destillirt und 4- bis 5mal cohobirt. Bei der letzten Cohobation treibt man die Destillation so weit, bis man bemerkt, dass sich die übergehende Flüssigkeit färbt. Man giesst Wasser auf das Destillat, es schlägt sich eine ölartige Materie nieder, die in wenigen Minuten in Blättchen und in bald sechseckigen, bald achteckigen, oft quadratischen Prismen krystallisirt. Man wirft die Krystalle auf ein Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie durch Pressen zwischen Fliesspapier. Um sie ganz rein zu haben, muss man sie mehrmals destilliren, bis in der Retorte keine Spuren von Rücktand mehr bleiben, man muss ausserdem die Vorsicht gebrauchen, auf irgend eine Weise die geringe Menge Flüssigkeit, die sich im Retortenhals verdichtet, fortzuschaffen, ehe das Kochen der Masse beginnt. Bei diesen Vorsichtsmaassregeln erhält man einen

ausserordentlich reinen und mit folgenden Eigenschaften begabten Brenzschleimäther.

Blätterige Masse mit 4, 6 und 8 Flächen, von einem Prisma mit rhomboidischer Basis herrührend, farblos, durchsichtig, sehr fett anzufühlen; Geruch stark, wie benzoesaures Methylen und etwas nach Naphthalin; ein wenig auf die Zungenspitze gebracht, erzeugt zuerst eine entschiedene Empfindung von Kälte, dann einen piquanten, bitteren und flüchtigen Geschmack, wie der gewisser ätherischer Oele; endlich einen angenehmen Nachgeschmack, der zwischen Anis und Campher steht; spec. Gew. = 1,297 bei + 20°, Schmelzpunct = + 34; Kochpunct zwischen + 208 und 210 bei 0, 75,6 Ctm. Druck; bei der Destillation kein Rückstand, noch bemerkbare Veränderung; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether, kaum bemerklich in Wasser; keine Reaction auf Pflanzenfarben; bei gewöhnlicher Temperatur und Annäherung einer brennenden Kerze keine Entflammung. Kali und Natron üben auf den Brenzschleimäther dieselbe Wirkung aus, wie auf die anderen zusammengesetzten Aether; trockenes Ammoniakgas keine Wirkung. Kalk-, Baryt- und Strontianwasser erzeugen in der alkoholischen Auflösung des Brenzschleimäthers einen Niederschlag, der bei Zusatz einiger Tropfen Wassers verschwindet. Kalte Salpetersäure macht den Brenzschleimäther zuerst flüssig, löst ihn dann auf und zersetzt ihn. Schwefelsäure und Salzsäure lösen ihn in der Kälte ohne Zersetzung auf. Wendet man Wärme an, so bewirken beide Säuren die Zersetzung des Aethers. Endlich verändert sich der Brenzschleimäther mit der Zeit, wird etwas gefärbt, und lässt bei der Destillation einen Rückstand. Wegen dieser Leichtigkeit sich zu zersetzen, muss man durch eine oder mehrere Destillationen sich

von der Reinheit der Substanz versichern, ehe man sie einem Versuche unterwirft; ohne diese unerlässliche Vorsicht kann man auf die Resultate nicht zählen.

Die von mir gefundene Zusammensetzung des Brenzschleimäthers zeugt von der Genauigkeit der Analyse der Brenzschleimsäure, die vor einigen Jahren von **Pelouze** gemacht wurde, und von der Genauigkeit des neulich von **Boussingault** für diese Säure angegebenen Atomgewichts.

Substanz 0,423:

I. Kohlensäure 0,922 = Kohlenstoff 60,26
Wasser . . . 0,269 = Wasserstoff 5,90.

Substanz 0,512:

II. Kohlensäure 1,111 = Kohlenstoff 60,00
Wasser . . . 0,269 = Wasserstoff 5,83.

Als Mittel erhält man:

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	60,25 =	C_{14}	1070,116	60,45	Brenzschleimsäureäther $C_{10}H_6O_5 + C_4H_{10}O$.
Wasserstoff	5,86 =	H_{16}	98,836	5,64	
Sauerstoff .	33,88 =	O_6	600,000	33,91	
	100,00.		1769,954	100,00	

Ich habe die vollkommene Flüchtigkeit des Brenzschleimäther benutzt, um die Dichtigkeit des Dampfes, nach der Methode von **Dumas**, zu bestimmen:

Ueberschuss des Gewichts des Ballons voll Dampf über das des Ballons voll Luft	0,473
Temperatur des Dampfes . . .	+ 230°
Barometerstand	0,765 m
Temperatur der Luft	+ 19°
Capacität des Ballons	212 C. C.

Man erhält hiernach für das Gewicht von 1000 C. C. Dampf von 0° und 0,760° B. = 6,312 Grm.; und für die Dichtigkeit des Dampfes 4,859; durch die Rechnung findet man:

14 Vol. Kohlenstoff . . .	11,799
16 Vol. Wasserstoff. . .	1,100
6 Vol. Sauerstoff	6,615
	19,514

$$\frac{19{,}514}{4.} = 4{,}878.$$

Das Molecül des Brenzschleimäthers gleicht also dem Moleciile des grössten Theiles der anderen zusammengesetzten Aether, welches gewöhnlich vier Volumen Dampf vorstellt.

Wirkung des Chlors auf Brenzschleimäther.

Wenn man in reinen Brenzschleimäther gewaschenes trockenes Chlorgas leitet, so bemerkt man, dass der Aether schmilzt, sich beträchtlich erhitzt und in dem Maasse als sich die Wirkung des Chlors verlängert, gelb wird; es entwickelt sich nichts als überschüssiges Chlor, vorausgesetzt, dass der Aether ganz rein und das Chlor trocken ist; im andern Falle findet eine sehr schwache Entwickelung von Salzsäure Statt. Man fährt mit dem Durchleiten des Chlors fort, bis keine weitere Temperaturerhöhung mehr bemerkbar ist und die Temperatur der Flüssigkeit constant geworden ist. Man ersetzt nun den Strom des Chlors durch einen trockenen Luftstrom bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, die man in dem leeren Raume oder in völlig angefüllten und gut verstopften Flaschen aufbewahrt. Wenn man das Gewicht des dem

Versuche unterworfenen Brenzschleimäthers mit dem des erhaltenen Productes vergleicht, so wird man es um das Doppelte vermehrt finden.

Diese Flüssigkeit, die ich *Chlorbrenzschleimäther* nennen will, ist vollkommen durchsichtig, von Syrupconsistenz, von starkem und angenehmem Calycanthusgeruche, von bitterem Geschmack, der sich langsam entwickelt, aber intensiv und bleibend ist; spec. Gew. bei + 19,5° = 1,496; reagirt nicht auf Pflanzenfarben, nicht flüchtig; wenn man ihn destilliren will, entwickelt sich eine beträchtliche Quantität Salzsäure, die Masse schwärzt und verdickt sich, setzt Kohle ab und das flüssige Destillat ist im Verhältniss der dem Versuch unterworfenen Materie von sehr geringer Menge. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether; der feuchten Luft ausgesetzt wird er weiss wie Milch; in dem leeren Raume wird er wieder durchsichtig; aber man findet in der Masse ein wenig Salzsäure. Wasser erzeugt dieselben Wirkungen wie feuchte Luft, nur viel heftiger. Wenn man auf Chlorbrenzschleimäther eine heisse und concentrirte Auflösung von Kali giesst, so sieht man, dass sich die Masse sogleich färbt, der Aether verschwindet, um einem weissen, käsigen Absatz Platz zu machen. Verdünnt man die Masse mit einer gewissen Menge Wasser und erhöht die Temperatur bis zum Kochen, so wird der Niederschlag verschwinden, es wird sich beträchtlich Alkohol entwickeln, und in der sehr dunkelrothen Flüssigkeit wird man Chlor, aber keine Brenzschleimsäure finden. Trockenes Ammoniakgas erzeugt bei seiner Einwirkung auf eine alkoholische Auflösung des Chlorbrenzschleimäthers, Salmiak und eine geringe Menge blausaures Ammoniak, setzt viel Kohle in Freiheit, und nichts entwickelt sich als

überschüssiges Ammoniakgas; alle diese Erscheinungen sind von einer Temperaturerhöhung begleitet.

Nach diesem Verhalten scheint es unwiderlegbar, dass der Brenzschleimäther, der Wirkung des Chlors ausgesetzt, sich in einen eigenthümlichen Körper umwandelt, der mit sehr entschiedenen und hervorstechenden Eigenschaften begabt ist. Die Analyse wird uns einige Angaben liefern, um uns über seine Natur aufzuklären.

Die folgenden Analysen wurden mit Proben angestellt, die bei verschiedenen Gelegenheiten dargestellt waren. Die von mir befolgte Methode ist die mit Kupferoxyd mit dem Condensator von Liebig u. s. w. Ich beobachtete alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln, damit das sich während des Versuchs bildende Kupferchlorür, bei seinem Eintritt in die Chlorcalciumröhre eine zu seiner Verdichtung hinlängliche niedere Temperatur vorfinde, die aber doch zur Verdampfung des Wassers hoch genug war.

Substanz 0,601.

I. Kohlensäure 0,651 = Kohlenstoff 29,05
Wasser . . . 0,153 = Wasserstoff 2,82

Substanz 0,778.

II. Kohlensäure 0 852 = Kohlenstoff 30,28
Wasser . . . 0,192 = Wasserstoff 2,73.

Ich bestimmte das Chlor, indem ich eine gewogene Quantität Chlorbrenzschleimäther in einer mit Aetzkalk gefüllten Röhre erhitzte. Ich löste alles in reiner Salpetersäure auf, filtrirte und schlug mit salpetersaurem Silber nieder.

Substanz 1,130.

I. Chlorsilber 2,287 . . Chlor 49,81

Substanz 1,802.

II. Chlorsilber 2,624 . . Chlor 49,75.

Das Mittel aus diesen Analysen ist:

	Gefunden.			Berechnet.
Kohlenstoff	30,11	$= C_{14}$ . .	1070,11 . .	30,22
Wasserstoff	2,77	$= H_{16}$ . .	99,83 . .	2,81
Chlor . . .	49,83	$= Cl_{8}$	. 1770,60 . .	50,00
Sauerstoff .	17,29	$= O_{6}$ . . .	600,00 . .	16,97
	100,00		3540,54	100,00.

Wenn man den gänzlichen Mangel von Erscheinungen, die Temperaturerhöhung ausgenommen, während der Wirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther ins Auge fasst; wenn man die Erscheinungen betrachtet, welche die Wirkung des Kalis auf den Chlorbrenzschleimäther begleiten, d. h. die Entwickelung von Alkohol und das Verschwinden der Brenzschleimsäure, so wird man zu glauben veranlasst, dass sich das Chlor bloss mit der Säure des Aethers verbindet, indem es eine neue Säure bildet, ohne weder die Constitution der Basis, noch die Qualität der Verbindung zu verändern. Die rationelle Formel dieses neuen Körpers würde demnach seyn:

$$\underbrace{C_{10}\,H_{6}\,O_{5}\,Cl_{8}}_{\text{Neue Säure.}} + \underbrace{C_{4}\,H_{10}\,O}_{\text{Aether.}}$$

nämlich ein neuer zusammengesetzter Aether, entstanden aus einem andern Aether durch die einfache Hinzufügung eines neuen Elements. Unglücklicherweise greifen Kali und Ammoniak diesen neuen Aether so energisch an, dass man sich nicht schmeicheln kann die Säure daraus zu isoliren, deren Name *Chlorbrenzschleimsäure* seyn würde.

Die Wirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther ist sehr merkwürdig, denn sie ist ohne Beispiel. Es ist wahr, dass die Wirkung des Chlors auf die zusammengesetzten Aether beinahe unbekannt ist: allein das We-

nige, was man von dieser Einwirkung weiss, bietet nichts analoges dar. Ich habe die Wirkung dieses Agens auf Citronenäther, Schleimäther, Brenzcitronenäther, Brenzweinäther, Kamphoräther und Oenanthäther versucht: mit Ausnahme der beiden letzteren gaben die anderen kein Anzeichen von Reaction, und die Erscheinungen, die ich bei dem Kamphoräther und Oenanthäther, durch die Einwirkung des Chlors, beobachtet habe, sind Substitutionserscheinungen, die ich später bekannt machen werde, und die in keiner Beziehung mit dem Vorgang bei dem Brenzschleimäther stehen.

(Annal. de Chimie et de Physique T. XIV, p. 275.)

Ueber das Oel der bituminösen Schiefer, das Eupion, die Ampelinsäure und das Ampelin;

von *Aug. Laurent.*

In einer früheren Abhandlung habe ich eine Uebersicht über das Oel der bituminösen Schiefer gegeben; bei einer neuen Untersuchung dieses Oels erhielt ich verschiedene Producte daraus, welche den Gegenstand dieser Notiz ausmachen.

In einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirte ich 4 bis 5 Litre Oel; das Kochen fing bei 100° an und die Temperatur stieg ziemlich gleichförmig bis auf 300°. Da mein Thermometer nicht höher graduirt war, konnte ich den Kochpunct der letzten Portion

nicht beobachten. Von 20 zu 20° fractionirte ich die Producte und suchte vergebens durch wiederholtes Destilliren ein Oel von constantem Kochpuncte zu erhalten; ich hatte ein Dutzend Oele, bei welchen dieser Punct, von Anfang bis gegen das Ende, um 5—6 Grade variirte; diess zeigt schon an, dass das Oel viele verschiedene Körper enthält; ich untersuchte nur einige davon, die ich durch ihren Siedpunct unterscheiden will.

Oel von 80 bis 85°.

Dieses Oel ist das flüchtigste; um es zu reinigen, schüttelte ich es wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure und rectificirte es dann über geschmolzenes Aetzkali; es besitzt folgende Eigenschaften: farblos, leicht flüssig, von eigenthümlichem empyreumatischen Geruche, der sich etwas dem der Naphtha nähert. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor, der nach wenigen Augenblicken verschwindet. Bis — 20° erkältet wird es noch nicht fest; spec. Gew. = 0,714; sehr leicht entzündlich und brennt mit sehr schöner, etwas russender Flamme; ohne Zersetzung flüchtig.

Chlor entwickelt, im Sonnenlichte, Salzsäure daraus und verdickt es. Schwefelsäure, Salzsäure und Kali sind ohne Wirkung darauf; kalte Salpetersäure verändert es nicht, beim Kochen wird es zum Theil, aber schwierig, angegriffen. Alkohol von 35° löst es schwer; Aether mischt sich damit in allen Verhältnissen. Jod löst sich darin auf mit rosenrother oder violetter Färbung. Caoutschuk schwillt darin stark auf und wird klebrig, allein es löst sich nicht: Colophonium ist in der Wärme sehr leicht löslich darin, und beim Verdampfen an der Luft erhält man einen Firniss. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem des Steinöls, so findet man, dass sie sich

beinahe völlig gleichkommen. Durch die Analyse dieses Körpers versuchte ich diese Annäherung noch mehr hervorzuheben. Die Resultate waren folgende:

	I.	II.	Steinöl (Dumas). I.	II.	Doppeltkohlenwasserstoff.
Kohlenstoff	86,0	85,7	86,4	87,8	86,0
Wasserstoff	14,5	14,1	12,7	12,5	14,0
	100,5	99,8	99,1	100,0	100,0.

Ich hatte starke Neigung, dieses Oel für Steinöl zu halten, und die bituminösen Schiefer als die Quelle des letzteren; allein seine Zusammensetzung entfernt sich hinlänglich davon und bewegt mich, es als einen neuen Doppeltkohlenwasserstoff zu betrachten.

Oel von 115 bis 125°.

Dieses Oel hat mit dem vorhergehenden viele Analogie. Ich destillirte es mehrmals mit concentrirter Salpetersäure, in der Vorlage erhielt ich ein farbloses Oel, dessen Siedpunct nur von 120 bis 121° variirte, und in der Retorte blieb ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser.

Oel von 120 bis 121°.

Dieses Oel rührt von der Einwirkung der Salpetersäure auf das vorhergehende her; nach seiner Reinigung, wie bei dem erstern, mit Schwefelsäure und Kali, besass es folgende Eigenschaften: farblos, sehr flüssig und sehr wenig riechend, spec. Gew. = 8,755 bei 12°.

Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Wirkung darauf. Chlor zersetzt es im Sonnenlicht, es entwickelt sich Salzsäure; bei 2 Versuchen bildeten sich einmal einige kleine Krystalle, welche Chlor enthielten.

Es ist wenig in Alkohol von 33°, aber sehr leicht in Aether löslich; die Analyse ergab:

Kohlenstoff . .	86,2
Wasserstoff .	13,6
	99,8.

Die Beständigkeit des Siedpunctes lässt dieses Oel als einen neuen Doppeltkohlenwasserstoff betrachten.

Oel von 169°.

Ich habe untersucht, ob ich bei 169° Eupion erhalten würde, und setzte ein Oel, dessen Siedpunct von 167—170° variirte, bei Seite; es wurde, wie die vorhergehenden, mit Schwefelsäure und Kali gereinigt, dann über Kalium destillirt; ich untersuchte es vergleichungsweise mit Eupion, welches Hr. Boyveau mir zu geben die Güte hatte; es fand sich keine Verschiedenheit zwischen beiden Körpern: dieselbe Löslichkeit in Alkohol und Aether; dieselbe Indifferenz gegen alle Agentien, wie Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure; die gleiche Färbung durch Jod, die gleiche Dichtigkeit u. s. w.

Da Eupion noch nicht analysirt worden ist, so machte ich von beiden Producten die Analyse und erhielt folgende Resultate:

	Eupion.	Oel von 169°.
Kohlenstoff . .	85,30 . . .	85,60
Wasserstoff . .	15,10 . . .	14,50
	100,00	100,00.

In dem Oel der bituminösen Schiefer ist demnach Eupion enthalten und seine Zusammensetzung zeigt, dass es wahrscheinlich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff isomer ist.

Ich machte von verschiedenen Oelen, deren Siedpunct zwischen 85° und 350° lag (das Paraffin kocht ohngefähr bei dieser letzteren Temperatur) ein Gemenge, schüttelte es mit Schwefelsäure und destillirte über Kali; die Analyse davon ergab:

Kohlenstoff. .	86,50
Wasserstoff .	13,50
	100,00.

Vergleicht man diese Analysen mit der des Paraffins, so sieht man, dass die in dem Oele des Schiefers enthaltenen verschiedenen Körper, bis beinahe auf einige Tausendtel, die Zusammensetzung des Doppeltkohlenwasserstoffs haben.

Ampelinsäure.

Diese Säure erhält man nur in sehr geringer Menge, wenn man die Oele, deren Siedpunct zwischen 80 und 150° liegt, mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte kocht; man concentrirt die saure Auflösung und beim Erkalten setzen sich weisse Flocken ab; diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt.

Die so erhaltene Säure ist farb- und geruchlos, fast unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst nicht viel davon; Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht; röthet schwach Lackmus, schmilzt bei 260° und bei weiterem Erhitzen sublimirt sie als krystallinisches, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver; Salpetersäure greift sie nicht an; heisse concentrirte Schwefelsäure löst sie auf und Wasser scheidet sie wieder ab.

Auf eine glühende Kohle geworfen brennt sie und sublimirt zum Theil, wobei sie einen Geruch ausstösst, der sich dem nähert, welchen unter gleichen Umständen, mit Salpetersäure behandelte Substanzen entwickeln.

Mit Alkalien bildet sie sehr leicht lösliche Salze; aus ihrer Auflösung in viel Wasser schlägt Salpetersäure die Ampelinsäure in Gestalt von weissen Flocken nieder.

Zur Analyse hatte ich keine hinreichende Menge von dieser Säure, aber die angeführten Eigenschaften unterscheiden sie hinlänglich von allen bis jetzt beschriebenen.

Ampelin.

Diese Verbindung ist sehr merkwürdig; sie unterscheidet sich von allen andern Körpern durch ihre Eigenschaften, die sie den Oelen anreihen, und durch ihre Löslichkeit in Wasser.

Zu dieser Darstellung nimmt man das Oel, dessen Siedpunct zwischen 200 und 280° liegt; man schüttelt mehrmals mit concentrirter Schwefelsäure, mischt es dann mit seinem 15- bis 20fachen Volum wässerigem Kali und lässt einen Tag stehen; man findet dann in der Flasche 2 Lagen, wovon die untere wässerige voluminöser ist als die angewendete wässerige Kalilösung. Die untere Lage wird weggenommen und mit schwacher Schwefelsäure geschüttelt, die auf der Oberfläche ein Oel abscheidet; dieses wird mit einer Pipette abgehoben, in einen Kolben gebracht und mit dem 10—20fachen Volum Wasser schwach erwärmt; das Ampelin löst sich auf, und eine kleine Quantität Oel scheidet sich ab, das man wegnimmt; in die wässerige Auflösung giesst man einige Tropfen

Schwefelsäure, worauf sich das Ampelin auf der Oberfläche abscheidet Es ist schwach gelblich braun, ganz rein ist es wahrscheinlich farblos, es gleicht einem sehr flüssigen fetten Oele, ist löslich in Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether; bei — 20° wird es noch nicht fest. — In Wasser ist das Ampelin in allen Verhältnissen löslich; mischt man es mit seinem 40—50fachen Volum Wasser, so verhält sich die Auflösung mit folgenden Reagentien auf eine ziemlich eigenthümliche Weise. Einige Tropfen Schwefelsäure, selbst sehr verdünnte, scheiden Ampelin ab. Salpetersäure bewirkt dasselbe. Kali und Ammoniak trüben im ersten Augenblick die Auflösung schwach, aber durch Umschütteln und Wärme hellt sich die Flüssigkeit auf. Kohlensaures Ammoniak trübt die Auflösung. Kohlensaures Kali und Natron bewirken dasselbe, aber durch Wärme wird die Flüssigkeit klar. Salmiak, Kochsalz und phosphorsaures Natron scheiden das Ampelin ab. Wenn man in die Auflösung des Ampelins in Kali oder kohlensaurem Kali Salmiak oder Kochsalz giesst, so scheidet es sich bald ab und löst sich in der Wärme nicht wieder auf. Salpetersäure greift es lebhaft an beim Kochen, und verwandelt es in eine klebrige, unlösliche Substanz; die salpetersaure Auflösung enthält Kleesäure.

Der Destillation unterworfen zersetzt sich das Ampelin; in der Vorlage erhält man Wasser und ein helles, leichtes Oel; in der Retorte bleibt eine beträchtliche Menge Kohle.

Seinem Ursprung und seinen Eigenschaften nach nähert sich das Ampelin am meisten von allen bekannten Körpern dem Kreosot.

Schliesslich will ich noch einmal die Aufmerksamkeit auf das Oel der bituminösen Schiefer rege machen. Ich glaube, dass man es mit vielem Vortheil gewinnen könnte, da gewisse Schiefer bis 15 oder 20 pCt. davon ausgeben. Es könnte dieses Oel zur Bereitung des Leuchtgases dienen, denn es enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung nähert sich dem Doppeltkohlenwasserstoff; es enthält eine ziemlich bedeutende Menge Paraffin, das man ohne Kosten ausziehen könnte.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIV, p. 321.)

Leichteste Darstellung des salpetersauren Baryts;

von Dr. *Mohr.*

Der salpetersaure Baryt wird in neuerer Zeit in bedeutender Menge in der Lustfeuerwerkerei gebraucht, und seine wohlfeilere Beschaffung ist demnach eine Sache der technischen Chemie. Da er zugleich aber noch immer das Material zur Darstellung des Aetzbaryts abgiebt, so geht diess auch den Chemiker selbst an. Bekanntlich kann man das Schwefelbaryum nicht vortheilhaft mit Salpetersäure zersetzen, weil letztere von dem freiwerdenden Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Man muss also erst den Umweg des kohlensauren Baryts wählen, wobei natürlich 1 Atom kohlensaures Natron oder Ammoniak, und 1 Atom Salpetersäure gebraucht werden. Die Darstel-

lung der letzteren schliesst den Verbrauch von 2 Atomen Schwefelsäure schon ein. Meine Methode besteht nun darin, dass das Schwefelbaryum unmittelbar durch salpetersaures Natron zersetzt wird. Die heissfiltrirte Schwefelbaryumflüssigkeit lässt man in eine Flasche laufen, und setzt derselben eine concentrirte Lösung von Chilisalpeter zu, indem man die Flasche verstopft und langsam kalt werden lässt. Es bilden sich sehr schnell körnige Krystalle, welche sich auf dem Boden der Flasche absetzen, und von der überstehenden Flüssigkeit mit Leichtigkeit getrennt werden können. Zum technischen Gebrauch sind dieselben durch Abspülen mit kaltem Wasser, zum chemischen durch Umkrystallisiren fertig. Man umgeht also hierbei die Fällung mit kohlensaurem Natron, und die Destillation der Salpetersäure.

Die Mutterlauge enthält sehr wenig salpetersauren Baryt und Schwefelnatrium. Man kann diesen Rest mit kohlensaurem Natron fällen, wenn man ihn gewinnen will. Die sich zersetzenden Stoffe sind zu gleichen Atomen vorhanden; da man aber nie genau die Quantität des Schwefelbaryums aus dem angewendeten Schwerspath wissen kann, so lassen sich die Mengen nicht genau angeben. Zu 11 $^1/_2$ Schwerspath gehören 8 $^1/_2$ Chilisalpeter. Unrichtige Verhältnisse schaden nur der Quantität des Products. Die Zersetzung in einer Flasche zu machen ist desshalb gut, um Beimengung von kohlensaurem Baryt und die Bildung von unterschwefligsauren Salzen zu vermeiden. Der Aetzbaryt zersetzt ebenfalls den Chilisalpeter, desshalb kann auch die gelbe Flüssigkeit von Schwefelbaryum, welche Aetzbaryt und eine höhere Schwefelungsstufe, woher die gelbe Farbe, enthält, mit Vortheil benutzt werden. Ohne Zweifel kann man auch Kalisal-

peter anwenden; der Natronsalpeter ist aber wohlfeiler und leichter löslich.

Aehnlich der eben beschriebenen Methode ist eine kürzlich von Duflos mitgetheilte, wornach die Flüssigkeit, die aus der Zersetzung von Schwerspath und Chlorcalcium erhalten wird, durch Chilisalpeter. Da das Glühen hier nicht umgangen wird, so ist die Darstellung des Schwefelbaryums vorzuziehen, weil man zwei Veranlassungen zur Verunreinigung ausschliesst, nämlich den Kalk und das Chlor. Es zersetzen sich also hier Chlorbaryum und Salpeter auf nassem Wege, so wie überhaupt wahrscheinlich alle leicht löslichen Barytsalze. Wegen der Bearbeitung der Pharm. universal. nahm ich Veranlassung, diese Methode genau zu prüfen. Mischt man 2 in der Kälte gesättigte Lösungen von Chlorbaryum und salpetersaurem Natron mit einander, so wird eine bedeutende Menge von salpetersaurem Baryt sogleich gefällt. Der Niederschlag nimmt fast $^1/_3$ des Volums ein. Durch Abspülen und Umkrystallisiren erhält man ihn rein, nur leicht noch etwas chlorhaltig. Mischt man die Lösungen heiss mit einander, so entsteht der Niederschlag etwas später und in grösseren Krystallen. Reibt man 4 Theile salpetersaures Natron und $5^1/_2$ Theil Chlorbaryum trocken untereinander, so wird die Masse feucht, indem das Krystallwasser des Chlorbaryum durch die Entstehung zweier wasserleerer Salze frei wird. Setzt man Wasser hinzu, so kann man das Kochsalz leicht auswaschen und jedesmal das einzelne Salz, welches im Ueberschuss vorhanden war. Doch ist diess Verfahren minder gut, als das Vermischen der Lösungen. Es liess sich übrigens alles dieses leicht voraussehen.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Pharmacognosie.

Notiz über die Teel- oder Till- oder Ramtilla-Samen, auch in Abyssinnien Nook; in Hindostan Verinnua oder Kutrello genannt, und über das daraus gewonnene essbare Oel;

von *J. J. Virey.*

In Frankreich wurden kürzlich 1100 Säcke dieses ölreichen Samens von Calcutta eingeführt, der jetzt in allen heissen Ländern, wegen des Oels, das reichlich und leicht daraus gewonnen wird, cultivirt wird.

Dieser sehr kleine Samen (Achenium der Botaniker) besteht aus einer ovalen viereckigen Hülle, die an ihrer Basis in 2 Klappen aufspringt, weswegen sie von einigen Autoren in das Genus *Tetragonotheca* gebracht wird. Er ist gelb oder braun, ohne bemerklichen Geruch oder Geschmack und giebt wenig Schleim, aber ein adstringirendes Princip.

Die Ramtilla von Ostindien und Abyssinien gehört zur Familie der Compositae; sie nähert sich den Senecio und gleicht unseren Ringelblumen mit kleinen gelben Blüthen. Ihre Samen, die im Centrum der Blüthenscheibe liegen, sind mit Federchen versehen. Da die Pflanze nur unter heissem Himmel fortkommt, so kann sie nicht in Europa angebaut werden. Da sie jährig ist, so wäre es indessen möglich, sie in gewisse, gut gelegene südliche

Gegenden, wo sie vor Kälte geschützt wird, zu verpflanzen.

Wir geben hier die Reihe der Namen, unter welchen verschiedene Botaniker diese Pflanze beschrieben haben:

Im Jahre 1781 machte Linné, d. Sohn, eine *Polymnia abyssinica* daraus, nach der *Polymnia frondoso de Bruce* (Voyage en Nubie et aux sources du Nil, in 4°, T. III, p. 575) oder *Nook* der Abyssinier, welche sie cultiviren.

Verbesina sativa Roxburgh.

Verinnua Hayne, tract. on ind. plant. p. 49. *Parthenium luteum Sprengel* Nov. prov. 1818, p. 31.

Heliopsis platyglossa Cassini, Dict. bot. p. 332.

Tetragonotheca abyssinica Ledebour, Index horti Dorpat. suppl. 1824, p. 7.

Jaegera abyssinica Sprengel, Syst. plant. (1826) p. 590.

Guizotia abyssinica Cassini, Dict. (1829) p. 249.

Helianthus oleifer Wallich, Catal. et herbar. Nr. 319.

Bidens? Ramtilla Wallich, Nr. 3, 191, comp. 301.

Ramtilla oleifera Dec., Mem. de la Société de Genève 1833.

Buphthalmum ramtilla Hamilton.

Anthamis mysorensis Wallich, Herbar. Madras.

Guizotia oleifera Dec. Prodr. syst. natur. regni veget. T. V, p. 551.

Man kennt zwei Varietäten dieser Pflanze. Die cultivirte (sativa) hat breitere oder entwickeltere Blätter, länglich lancettförmig, weit gezähnt und Stengel mit dol-

dentraubentragenden Aesten. Die wilde Varietät (angustior) hat beinahe linienförmige Blätter und axelständige, blüthentragende, sehr kurze Aeste.

(Journ. de Pharm. Juillet 1837, p. 349.)

Betrachtungen über die giftigen Pilze;

von *Letellier*.

Eine grosse Anzahl neuer toxicologischer Versuche, mit verschiedenen Pilzarten an Thieren angestellt, wären schon Stoff zu einer Notiz gewesen, allein in Betracht, wie sehr die toxocologischen Werke und selbst die letzten Schriften über Pilze, über diesen Punct noch vieles zu wünschen übrig liessen, so hielt ich es für interessant, alles das, was von Autoren über diesen Gegenstand positives geschrieben wurde, zusammenzustellen.

Ich werde nur von den wirklich giftigen Arten sprechen, und alle sogenannten verdächtigen, deren Eigenschaften man nicht kennt, weglassen; ebenso diejenigen, welche nur ungeniessbar sind, denn schlecht gebackenes Brod ist schädlich aber nicht giftig; wir beschränken uns auf die Arten, welche *unmittelbar* auf den Magen entzündend wirken, oder durch Absorption gefährliche Zufälle bewirken.

Genus *Agaricus*. Abtheilung: *Amaniten*. *Agaricus bulbosus Bulliard*[1]), *Amanita venenosa Persoon*[2]), knolliger Blätterschwamm.

Diess ist der gefährlichste Pilz, mit welchem beinahe alle Vergiftungen stattfinden. Die dadurch bewirkten Zufälle sind in allen Werken angeführt; Paulet erwähnt 5 Beobachtungen an Menschen und mehrere Versuche an Thieren, woraus hervorgeht, dass der Saft, das Extract, der Rückstand der Destillation, das ausgetrocknete Fleisch, der Weingeist, Essig, salzhaltiges Wasser, in welchen man Pilze macerirte, Hunde tödteten, während das destillirte Wasser und das durch Maceration erschöpfte Mark keine Wirkung hatten. Er schliesst darnach, dass das Gift harzig-extractiver Natur sey.

1825 habe ich gezeigt, dass man das giftige Princip von fast allen andern es begleitenden Stoffen isoliren kann; das beste mir bekannte Verfahren ist folgendes: Man presst den Saft aus, coagulirt das Eiweiss im Wasserbade, filtrirt, schlägt durch einen Ueberschuss von basisch essigsaurem Bleioxyd nieder, filtrirt, verdampft die mit Schwefelsäure vom überschüssigen Bleisalze befreite Flüssigkeit zur Trockne, behandelt mit kochendem Aether, um die fetten und harzigen Materien auszuziehen, löst den Rückstand in dem reinsten Alkohol und verdampft das Filtrat. Die so isolirte Substanz, für welche ich den Namen *Amanitin* vorschlug, ist braun, unkrystallisirbar, sehr zerfliesslich, ohne characteristischen Geruch noch Geschmack; unzersetzbar durch Säuren, schwache Alkalien, basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd

---

[1]) Bulliard, Herbier de la France. Paris 1780, 1793.

[2]) Traité sur les champignons. Paris 1818.

und Galläpfeltinctur, löslich in Wasser und allen wässerigen Flüssigkeiten, unlöslich in ätherischen Oelen, Aether und Weingeist, der völlig wasserfrei ist.

Mit dieser Substanz, für sich oder gemischt mit verschiedenen Materien, tödtete ich viele Frösche, indem ich einige Grane in das Zellgewebe des Rückens injicirte. Sie starben in $^1/_2$—1 Stunde unter Convulsionen, die eine mehr und mehr wachsende Betäubung unterbrochen. Das Zellgewebe war nicht entzündet, und das Gift war absorbirt; ebenso wirkt es auf Kaninchen. Diese Versuche beweisen schon, dass das Gift des knolligen Agaricus durch Absorption wirkt. Die Symptome zeigen, dass es das Cerebro-Spinal-Nervensystem betäubt; wir werden davon bald überzeugendere Proben sehen.

Hierzu gehören noch 1) *Agaricus vernus Bulliard;* 2) *Hypophyllum crux melitensis Paulet.* 3) *Hypophyllum albo-citrinum Paulet;* 4) *Agaricus citrinus Roquet.*

Agaricus muscarius L. Pseudo-aurantiacus Bull., T. 122.

Weniger gefährlich, als der vorhergehende, starb daran doch, wie man sagt, die Wittwe des Czar Alexis. Paulet citirt drei Vergiftungsfälle, wovon aber keiner tödtlich war. Roques erwähnt 3 davon sehr belästigte Personen, nichtsdestoweniger als Bulliard 2 Unzen roh ohne Wirkung. Ich gab einer mittleren Katze $1\,^1/_2$ Unzen des mit Brod und Fleisch gekochten Pilzes. Nach 2 Stunden lag sie auf der Seite ausgestreckt, von fortwährenden, aber schwachen Convulsionen der Pfoten und des Rumpfes geplagt; die Respiration war unterbrochen, und nach einer halben Stunde hörte sie ganz auf. Die Gefässe und das Herz waren mit schwarzem flüssigem Blute überfüllt, der Magen zeigte nicht die leichteste

Röthe, die Eingeweide waren blass und mit flüssigem Kothe erfüllt.

Concentrirter Saft oder das Amanitin in das Rücken-Zellgewebe von Fröschen eingespritzt, tödteten sie nach 40 Minuten bis 4 Stunden, in durch Convulsionen unterbrochener Betäubung und die von dem beinahe immer völlig absorbirten Gifte berührten Theile, zeigten keine Röthe; die übrigen Organe schienen normal. 2 Drachmen der durch kochenden Aether erschöpften Pilze, gaben ein wässeriges Extract, welches einen Frosch in einer Stunde tödtete, während der ätherische Auszug nur eine bald verschwindende Aufregung verursachte.

Agaricus pantherinus suppl. v. Bull., T. 629; *A herpeticus*, *Roques* T. 20, F. 3.

Eine Katze frass davon 2 Unzen, mit etwas Fleisch und Brod gekocht; nach 2 Stunden, Erstarrung, feste Ausleerung; 4 Stunden, convulsivische Anfälle beim geringsten Geräusch, Zittern des Kopfes; 8 Stunden, wachsende Erstarrung, Erbrechen verdauter Materien; 11 St., fortdauerndes Zittern der Pfoten, Heraushängen der Zunge; nach 20 Stunden, völlige Erholung.

Mit dieser Art wurden noch andere zusammengeworfen, die wirklich Aehnlichkeit haben. 1) *Hypophyllum margaritiferum Paulet*, purgirend und brechenerregend; 2) *Hypophyllum tricuspidatum Paulet*, nach Bauthrin Schwindel, Sopor, Kälte der Extremitäten und wahrscheinlich Schwäche des Pulses verursachend; 4) *Hypophyllum pellitum Paulet.*

Hypophyllum niveum Paulet, T. 156, Schneeblätterschwamm.

Nach Paulet tödtete diese Art in der Gabe einer Unze einen Hund in 3 Tagen. Diess ist Alles, was man über diesen Pilz weiss, der nur einmal gefunden wurde.

Agaricus insidiosus suppl. Bull. T. 631.

Fünf Gran wässeriges Extract dieser Art, in das Rücken-Zellgewebe eines Frosches gebracht, bewirkten, nach einem Zustand völliger Ruhe, während 10 Minuten Mattigkeit, Convulsionen, absolute Unempfindlichkeit und den Tod nach 28 Minuten.

Hierzu gehört noch *Agaricus maleficus Roques*, an dem 4 Personen erkrankten, von denen eine nach 4 Tagen starb.

Agaricus glojocephalus suppl. Bull., T. 645. Klebriger Blätterschwamm.

Sechzig Gran wässeriges Extract in das Zellgewebe der Seiten eines Kaninchens injicirt, hatten keine Wirkung; den folgenden Tag verursachten 80 Gran Mattigkeit, Hängen des Kopfes, nach 10 Stunden langsamen Tod. Die Injection war fast völlig absorbirt, die Venen schienen nicht verstopfter als sonst, alle ein wenig mit Blut überladene Organe schienen gesund. 25 Gran Amanitin, in etwas Wasser gelöst und einem Kaninchen auf gleiche Weise injicirt, verursachten Mattigkeit, die sich vermehrte; nach einer Stunde 50 Minuten machte es einen convulsivischen Sprung, fällt dann auf die Seite; vollkommene Unempfindlichkeit und intermittirende Respiration, die nach 2$^1/_2$ Stunden ganz aufhört. In der Wunde blieb nichts, das Nervensystem zeigte keine merkliche Veränderung.

Zwei Frösche starben in durch convulsivische Bewegungen unterbrochener Betäubung in 1 — 2 Stunden, nach der Einspritzung von 6—12 Gran wässerigen Extracts unter die Haut. Diese Art wirkt demnach durch Absorption und wie betäubend auf das Cerebro-Spinal-Nervensystem. In dem Magen wirkt sie nicht so schäd-

lich, als ich nach diesen Versuchen vermuthete, da eine Katze 7 Unzen davon, mit Fleisch und Brod gekocht, frass, ohne die geringsten Zufälle.

Durch den *Agaricus conicus Picc.* oder *Hypophyllum anguineum Paul.*, der sich nur durch seine weissen oder blassgelben Lamellen unterscheidet, wurden 6 Personen vergiftet, wovon 4 an Stickfluss, Bangigkeit, Delirium, Lethargie, nach Erbrechungen, Intestinalkrämpfen und Zusammenziehen der unteren Glieder starben.

Alle diese Zufälle und Versuche scheinen genügend zu beweisen, dass die giftigen Arten der Amaniten vermöge eines einzigen Principes durch Absorption auf das Cerebro-Spinal-Nervensystem wirken, und dass, wenn man auch bisweilen Verletzungen des Darmkanals bemerkt, sie sehr oft fehlen und ebenso gut als Folge heftiger Erbrechung als der Berührung des Giftes betrachtet werden können.

Abtheilung der Blätterschwämme mit gleichen Lamellen (Russules).

Diese Abtheilung begreift auch milde und schädliche Arten in sich. Letztere unterscheiden sich nur durch ihre Schärfe, und nicht, wie man sagt, durch ihre weissen Lamellen, denn ich fand Individuen mit eygelben Lamellen (*Agaricus alutaceus Fries*) von unerträglicher Schärfe, während andere weisse Lamellen (*Hypophyllum album, integrum Paul., Agarcius virescens Roques*) und alle Varietäten des *Agaricus emeticus Fries* sehr gut sind.

Agaricus emeticus Fries, A. pectinaceus Bull., T. 509.

Krapf sagt, dass die giftige Natur dieses Pilzes weder durch Kochen noch durch Austrocknen vermindert

wird, und als er davon gegessen hatte, rettete er sich nur durch Brechmittel und vieles kaltes Wasser vom Tode. Paulet gab dagegen mehreremal Thieren davon ohne Wirkung. Roques, der davon gegessen hatte, erlitt Magenschmerzen, Ekel, Erbrechungen, Zittern der unteren Glieder, welches er mit Recht den Anstrengungen beim Erbrechen zuschreibt. Ich beobachtete, im Gegensatz von Krapf's Meinung, sehr oft folgendes: Lange dauerndes Kochen benimmt ihm fast alle Schärfe, ebenso Austrocknen. Destillirt man ihn ohne Wasserzusatz, so erhält man ein farbloses, zuerst geruchloses, dann mehr und mehr brenzliches Wasser, aber ohne Schärfe, und die in der Retorte gebliebene Masse ist nicht mehr scharf. Durch Maceration in reinem Wasser verliert er nur schwierig seinen Geschmack, aber vollständig in Alkohol, Essig, Salzwasser, schwachen alkalischen Auflösungen, und die ersteren Flüssigkeiten hinterlassen beim Verdampfen einen durchaus nicht scharfen Rückstand. Roh gegessen sind diese Pilze ihrer Schärfe wegen gefährlich, aber gut gekocht oder macerirt können sie ohne Furcht gegessen werden.

Agaricus sanguineus Bull., T. 42.

Noch schärfer und folglich gefährlicher als der vorhergehende, liefern die Versuche damit dieselben Resultate. Ebenso besitzen *Agaricus foetens Dec.* oder *A. piperatus* und *bifidus* dieselben Eigenschaften. Die Arten dieser Abtheilung wirken also durch ein scharfes leicht zerstörbares Princip, nur den Darmkanal angreifend; auch bewirken sie Erbrechen, Colik, Diarrhoe, ohne Nervenzufälle.

Abtheilung der Milchblätterschwämme.

Wie bei der vorhergehenden Abtheilung, so finden wir hier milde und ausserordentlich scharfe Arten.

Agaricus acris Bull., T. 200, 538, scharfer Blüthenschwamm.

Nach einer Untersuchung enthält die Milch dieses Pilzes Wasser, eine sehr bedeutende Menge kugelförmigen, undurchsichtigen, im Wasser suspendirten Eiweisses, sehr wenig Harz, etwas extractive Materie, eine fixe Säure (wahrscheinlich Pilzsäure), eine sehr scharfe Materie, löslich in Wasser, schwer vollkommen vom Parenchym zu trennen, etwas flüchtig, aber sehr leicht durch Wärme zu zerstören, und ohne Zweifel alkalinische Salze, wie man sie in allen Vegetabilien findet.

Roh oder wenn man einen Tropfen des Milchsaftes auf die Zunge bringt, verursacht diese Art eine unerträgliche Schärfe, eine Zusammenziehung, brennende Hitze und ein Gefühl von Aufheitzung im Schlunde. Wenn man davon verschluckte, so würde ohne Zweifel eine sehr intense Gastroenteritis entstehen; aber beim Kochen wird das scharfe Princip zerstört, und der Pilz ist dann ein von vielen Personen ohne Nachtheil genossenes, ziemlich unverdauliches Nahrungsmittel.

Agaricus venenatus Roques, *A. pudibundus Paulet*, *A. necator Bull.*, *A. torminosus Schoeff*, *A. plumbeus* (dessen Milchsaft weniger Harz enthält, und klebriger an der Luft wird, als der des A. acris, theogalus, pyrogalus, zonaris, azonites etc.), so wie andere Arten dieser Abtheilung bieten alle die nämlichen chemischen Eigenschaften und Wirkungsweise auf die Organe dar.

Abtheilung: *Lepiotae. Agaricus annularius Bull.* Medusenhaupt.

Nach Paulet starb ein Hund daran in 12 Stunden. Diese Art besitzt einen scharfen, salzigen Geschmack, der den Schlund zusammenzieht; beim völligen Austrocknen geht die Schärfe weg und der Pilz schmeckt dann nur sehr salzig und etwas bitter. Beim Kochen entwikkelt sich ein piquanter unangenehmer Geruch, alle Schärfe ist zerstört, so dass mehrere Unzen ohne den geringsten Zufall gegessen werden können. In Alkohol oder Essig macerirt, kann er ohne den geringsten Reiz des Schlundes verschluckt werden. Aus der

Abth. Gymnopoden sind: *A. urens Bull.*, A. *rimosus* Bull., *Amanita caespitidia* als wahrscheinlich gefährlich anzuführen.

Abth. Pleuropoden: Agaricus stypticus Bull. Er ist eher bitter, scharf als styptisch. Austrocknen und lange Maceration zerstören diesen Geschmack nicht völlig, wohl aber starkes Kochen, und man erhält ein Extract, das zum Theil die Wirkung des Pilzes besitzt. In hohen Dosen bewirkt er bei Thieren Colik, und flüssige, blutige Ausleerungen. Er wirkt durch Contact und nicht durch Absorption. Hierher gehört noch *Agaricus olearius* oder *Dendrosarcos oleae Paulet.*

Genus: Boletus. B. annulatus Bull. Ein Hund, dem Paulet davon gegeben hatte, starb aus Mattigkeit. Eine Katze erhielt 5 Unzen davon gekocht, erholte sich aber wieder bald. Eine Unze roh gegessen war ohne Wirkung; er schmeckt ziemlich bitter.

Boletus luridus suppl. Bull.; perniciosus et marmoreus Roques.

Nach Paulet starben drei Kinder daran unter heftigen Schmerzen, Delirium, Convulsionen; ein viertes

wurde nur durch Brechmittel gerettet. Nach Roques starb eine Katze in 24 Stunden an einer Unze; die Eingeweide waren entzündet. Ein junger Mann bekam davon Erbrechen, Bauchgrimmen, Krämpfe, Blässe, convulsivischen Puls, brennende Haut und schmerzhaft aufgetriebenen Bauch; er wurde bald durch Brechmittel hergestellt. Ich fand dagegen, dass 7 Unzen gekocht bei Katzen keine Wirkung hervorbrachten. *Boletus cyanescens* wird gewöhnlich für giftig gehalten, ist es aber nach mehreren Schriftstellern keineswegs, und wird, nach Bosc in Piemont, selbst gegessen. Als wenig giftig ist noch *Boletus piperatus* anzuführen, der seinen Geschmack dem gelblichen, wenig reichlichen Safte zu verdanken scheint.

Genus: Hydnum. H. repandum Bull.

Roh hat dieser Pilz eine ziemlich unangenehme Säure, fortgesetztes Kochen zerstört aber diesen Geschmack gänzlich, wobei sich ein etwas betäubender Geruch entwickelt. Er ist, den Angaben von Descourtils entgegen, nicht giftig, da er gegessen wird.

Genus: Clathrus. C. volvaceus

verursachte nach Paulet bei einer jungen Person schmerzhafte Spannung des Bauches, Convulsionen, Aphonie und Schlaftrunkenheit; sie wurde durch Brechmittel wieder hergestellt. Dass er die Entstehung des Krebses verursachen soll, bei denen die ihn berühren, ist zu lächerlich um bestritten zu werden.

(Journ. de Pharm. Août 1837, p. 369. Ausz.)

Gesammelte Nachrichten über den Campherbaum aus Sumatra, so wie über den Campher und das natürliche Campheröl, welches er liefert;

von Dr. *Theodor W. Ch. Martius*, Apotheker in Erlangen.

Wohl wenige Heilmittel haben die Aufmerksamkeit der Chemiker, Botaniker und Pharmacognosten so sehr auf sich gezogen, als der Campher.

Ueber seinen Ursprung war man lange Zeit in Unkenntniss, und es sind die sonderbarsten Ansichten über ihn verbreitet gewesen. Man hat den Campher für ein festes ätherisches Oel, für ein flüchtiges ätherisches Salz, für einen trockenen Aether, für ein Erdharz, für eine vom Blitz angezündete Materie gehalten u. dgl. m., und wer hierüber Ausführlicheres zu erfahren wünscht, den verweise ich auf Neumann[1]) und Dörffurt[2]), wo sich eine Zusammenstellung des hieher gehörigen findet.

Durch Reisende nach Ostindien wurde nachgewiesen, dass der japanische Campher aus der Wurzel, dem Holz, den Aesten und den Blättern eines Baumes erhalten werde, dessen Vaterland Japan sey.

---

[1]) *Neumann* Chemia medica 1751, Bd. 2, Th. 1, S. 276, und dessen Lectiones chymicae 1727, S. 95.

[2]) Abhandlung über den Campher von Dörffurt. Wittenberg 1793, S. 11.

Vorzüglich häufig findet er sich dort in der Provinz Satsuma und auf der Insel Gotho. Die Botaniker erkannten, dass er in die Laurus gehört, und durch Linné wurde er als Laurus Camphora bestimmt. Um aus ihm den Campher zu gewinnen, werden die zerkleinerten Theile des Campherlorbeeres anhaltend mit Wasser gekocht und hiebei sublimirt in den oberen *Theil* des Apparates, welcher mit Stroh ausgefüllt ist, der rohe Campher in kleinen, krystallinischen, schmutzigen Körnern. Dieser *japanische Campher* ist früher einzig und allein in den europäischen Handel gekommen, und noch jetzt findet er sich häufig unter diesem Namen. Man nennt ihn auch *Kistencampher*, weil man ihn in Kisten versendet, welche inwendig mit Bleiplatten ausgeschlagen sind. Gewöhnlich enthält eine solche Kiste 100 bis 110 Pfd. rohen Campher. Auf die bekannte Weise raffinirt ergiebt sich hiebei ein Verlust von 10 bis 15 pCt.

Von dieser Campherart ganz und gar verschieden ist derjenige, welcher im Handel als *Sumatra-, Baros-, Tuppen-Campher, Dupen-Campher, Campher in Tobben, Campher in Tubs*[1]) bekannt ist. Diese Tuppen sind hölzerne Gefässe, welche unten spitziger, oben breiter werden, und Aehnlichkeit mit einem Fass haben, welches erhalten wird, wenn man eine Tonne in der Mitte von einander schneiden würde. Auch den Gefässen, in welchen bei uns in Baiern das Salz versendet wird, ähneln sie. Die Tuppen sind mit Stuhlrohr gebunden, mit Papier beklebt und jede enthält circa 130 Pfd. Campher. Von Farbe ist der Sumatracampher weisser, röthlichweiss, die Körner sind etwas grösser und beim Raffiniren erleidet er im Durchschnitt einen Verlust von 5, höchstens 6 pCt. In Betreff seiner Abstammung war der Sumatracampher

[1]) Das englische Wort *tub* heisst eine Tonne.

schon in der Mitte des 16ten Jahrhunderts bekannt, und wir besitzen aus jener Zeit die bestimmtesten Nachrichten über den Baum, welcher ihn liefert. Von den Botanikern ist er als Dryobalanops camphora Coleb. in das System aufgenommen. Früher hat man ihn verkannt und mit dem japanischen Campherbaum vielfach verwechselt. Aehnliches geschah auch mit den beiden Campherarten, welche erst in den letzten Jahren gewürdigt und genau unterschieden worden sind. Wenn das wahr ist, was uns Dörffurt[1]) berichtet, dass nämlich auch zu seiner Zeit der sumatraische Campher eine grosse Seltenheit gewesen ist, und nie als Handelswaare bei uns vorkam, so müssen sich die Verhältnisse in dieser Beziehung sehr geändert haben, da gegenwärtig in Deutschland der Tuppencampher in grossen Mengen zu finden ist, und in unsern Campherraffinerien häufig gereinigt wird.

Ich glaube nichts Ueberflüssiges zu thun, wenn ich in chronologischer Reihenfolge die Notizen, deren ich über die Mutterpflanze des Baroscamphers, so wie über seine Gewinnung u. s. w. habhaft werden konnte, mittheile. Auf der einen Seite werden dadurch die Rechte derjenigen, welche früher diesen Gegenstand behandelten, bewahrt und anerkannt werden, auf der andern geht daraus hervor, wie wenig man früher botanisch-pharmacognostische Nachrichten zu würdigen wusste, und ebenso wird daraus zu entnehmen seyn, welche Hülfsmittel mir bei Bearbeitung dieser Zusammenstellung zu Gebote standen. Dass sich einige dieser Nachrichten widersprechen und auch einzelne Wiederholungen vorkommen, wird verzeihlich erscheinen, da die Berichterstatter nicht im-

---

[1]) L. c. S. 13.

mer aus den Quellen schöpften, ihnen öfters auch nur eine gemeinsame zu Gebote stand.

Die älteste Nachricht, welche ich über den *Baroscampher* finde, stammt von Garçia ab Horta[1]). Nach diesem Schriftsteller giebt es zwei Arten Campher, die eine, welche aus Burneo, die andere, welche aus China eingeführt wird. Der von Burneo gelangt nie zu uns, denn von ihm gilt ein Pfund soviel wie 100 Pfund von dem aus China; dieser ist eine schlechtere Sorte, er wird in runden Broden von 5 Zoll Durchmesser zusammengeballt nach Europa gebracht; man hält ihn daher auch nicht für ein einfaches, sondern für ein zusammengesetztes Mittel.

Der aus Burneo, von der Grösse eines Hirsekornes oder noch etwas grösser, ist meistens schlechter, denn die Heyden, Baneanen und Araber, welche ihn kaufen, machen vier Sorten daraus. Sie theilen ihn in Haupt-, Brust-, Beine- und Füsse-Campher. Ein Pfund vom Kopfe kostet 80 Pardans (Pardan ist eine Art indischer Goldmünze und beträgt soviel als 10 castilianische Regals), das von der Brust 20, das von den Beinen 12, das von den Füssen 4, höchstens 5. — Einige, welche sorgfältiger zu Werke gehen, nehmen vier kupferne Gefässe mit verschiedenen ungleichen Löchern durchbohrt (wie sie die Perlenhändler haben), durch welche sie den Campher seihen. Der, welcher durch ein Instrument mit ziemlich grossen Löchern getrieben wurde, hat dann einen andern Preis wie der, welcher durch mittlergrosse und der wieder einen andern, als der durch kleine Löcher gesonderte. In diesen Untersuchungen sind die Ba-

1) Aromatum et simplicium historia. Antwerpiae 1579, S. 37.

neanen so bewandert, dass sie die unter einander gemengten Sorten Campher recht gut zu unterscheiden und den richtigen Preis zu bestimmen verstehen; sie hierin zu täuschen, dürfte sehr schwer seyn.

Dieser Campher kommt sehr vielfältig auf Burneo, Bairros, Sumatra und Pacen vor. Die Ortsnamen, welche Serapion und Avicenna angeben, sind meistens sehr entstellt, so ist, was Serapion: de Pansor nennt, Pacen auf der Insel Sumatra; was Avicenna Alçuz, könnte die Insel Sonda in der Nähe von Malacca seyn, ebenso ist, was Serapion von der Gegend Calca spricht, verstümmelt, und muss Malacca heissen, denn der Campher wächst auf Bairros, in der Nachbarschaft von Malacca.

Der Campher ist ein Gummi (nicht ein Mark oder Kern, wie Avicenna und Andere glaubten) in der Mitte des Holzes liegend, wo es herausgeschafft wird oder durch Ritzen ausschwitzt. So sah ich ihn an einem von Campherholz gefertigten Tisch bei einem Apotheker, dann in einem Stücke Holz von der Dicke eines Schenkels, welches man dem Gouverneur Herrn Johannes v. Crasto schenkte, dann an einem handgrossen Täfelchen bei einem Kaufmann. Ich will jedoch nicht läugnen, dass er auch in der Markhöhle eines Baumes vorkommen könne. Ursprünglich schwitzt er glänzend weiss ohne alle rothen oder schwarzen Fleckchen aus: er wird aber nicht durch besondere Werkzeuge zu Tage gefördert, wie Einige berichten, auch nicht, um ihn weisser zu machen, gekocht, wie Avicenna fälschlich angiebt. Mir wurde für gewiss erzählt, dass, wenn jemand ausgeht, um das Gummi zu sammeln, und ein Gefäss damit gefüllt hat, ihn dagegen ein Stärkerer mit dem Gefäss erblickt, jenen dieser auf der Stelle ungestraft tödten und sein Gefäss wegnehmen dürfe; daher sagen sie, das Glück schenkt es ihnen.

Der aus Burneo eingeführte ist mit kleinen Steinchen vermischt, oder mit einem Harze, *Chamderros* genannt, rohem Bernstein sehr ähnlich, oder mit Holzspänen. Man entdeckt diesen Betrug leicht, eine andere Verfälschungsart kenne ich nicht. Denn findet man auch manchmal röthliche oder schwärzliche Flecken, so rührt dieser Fehler von der Behandlung mit schmutzigen oder unreinen Händen oder von Feuchtigkeit her. Die Baneanen wissen diesen Fehler leicht zu verbessern, sie legen nämlich den Campher, in leinene Tücher gesammelt, in warmes Wasser, fügen etwas Seife und Limoniensaft bei und trocknen ihn, gut ausgewaschen, im Schatten, er wird viel weisser und verliert nicht viel an seinem Gewicht. Ich sah diese Behandlung bei einem Baneanischen Freunde, der sie mir als Geheimniss anvertraute.

Serapion scheint beide Arten aufzuführen, aber auf eine sehr unbestimmte Weise, denn er sagt, die grössere Menge werde von Harix, die geringere von Sim eingeführt. Ich glaube das so verstehen zu müssen, dass die grössere Quantität aus Chinceum[1]) beigebracht wird und auch von einer grösseren Form sey, wie die aus Burneo, denn die Menge dieser beträgt nicht über eine Drachme, während die aus Chinceum kommenden Kuchen oder Kügelchen vier Unzen oder noch mehr betragen.

Von glaubwürdigen Männern wurde mir erzählt, der Baum sey dem Nussbaum ähnlich, doch mit weisslichen Blättern, denen des Weidenbaumes ähnlich; Früchte oder Blüthen sahen sie nicht, doch ist es möglich, dass er beiderlei trägt. Das aber weiss ich gewiss, dass seine

---

[1]) Eine Provinz in China.

einige menschliche Vorsorge von sich selbsten wild zu einem ganz hohen und schweren Baum, bestehend aus einem einzelnen recht aufstehenden Stamm, welcher gutes Zimmerholz giebt. Hat sehr wenig oder fast gar keine schwere, sondern ganz leichte Aeste an seinem hohen Laubgesträuch, womit er nicht nach Proportion des Stammes versehen ist. Die Blätter sind länglich und ovalrund, so eine lang ausgestreckte Spitze haben, an Farbe dunkelgrün, und wann sie dürr sind, hart und zähe, sammt einigem Camphergeruch, welches allein von dem Baros'schen Campherbaum zu verstehen, indem die Blätter an dem Javanischen viel anderst formirt, auch grösser sind, wie aus der 7ten Kupfertafel zu ersehen ist.

Die Rinde ist nach Proportion des Baumes fein und röthlich anzusehen, welche durch das Alter und Dicke des Baumes auch oft mit dem innern Bast, mit ganzen Schalen abfällt, woran gedachter Baum auch zum Theil von andern Bäumen unterschieden werden kann, wobei er auch oben hohe aufgehende Wurzeln hat, so sich die meiste Zeit, ohngefähr eines Mannes hoch über der Erde zu einem festen Stamm versammeln.

Seine Früchte, welche man wegen der unerreichlichen Höhe des Baumes selten bekommt, gleichen eher einer Blume als einer Frucht, indem sie mit verschiedenen, länglichen und dicken Blättlein von unterschiedlichen Farben, und hauptsächlich roth, purpur, gelb und grünlich, welche die Frucht auf die Art der holländischen Haselnüsse umhalsen; wiewohlen die Campherfrucht nicht wie die Haselnüsse mit harten Schalen bewaffnet, noch weniger mit den überzogenen Blättchen, auch nicht mit scharfen, sondern runden Spitzen, welche sich oben an Frucht als Tulpianen öffnen, versehen ist; und ist diese Frucht (welche den Blättern gleich, einigen Campherge-

nien; setzen es also irgend in einen Schatten, dass es trucken werde, davon es weisser wird, als es zuvor gewesen; und behält dennoch sein voriges Gewicht. Es wird aber bisweilen auch wol verfälschet mit anderm Gummi, oder mit Mehl von irgend einer Wurzel: wie denn die Indianer in allen Wahren wol wissen zu betriegen.

„Diss ist das rechte und warhafftige Camphor, das man von Borneu nennet. Lintschott vermeinet, es werde selten in diese Länder zu uns gebracht. Aber das Camphor von China, so aus Chincheu kommet, werde in grosser Menge, in Kuchen oder Ballen, sowohl zu uns, als auch sonst, weit und breit verführet, und zwar wolfeil: denn 1 Pfd. von Borneu gelte so viel als 100 Pfd. von Chincheu. Jedoch ist die Camphora von Borneu allezeit mit der von Chincheu vermenget; welcher sie wissen eine Farbe zu geben, dass es für gut passirt, und zu Danck gekaufft wird. Dieses Material wird in allen Arzeneien vielfältig gebrauchet, und ist der Indianer besten Gewerb eines.“

Folgendes Schreiben von Wilhelm ten Rhyne[1]) theile ich in der Uebersetzung um so eher mit, da es eine der Quellen ist, welche am meisten wegen ihrer Wahrhaftigkeit beachtet zu werden verdient. Es ist von Batavia aus unter dem 4. März 1680 an Breyn gerichtet. „Nun etwas von dem sumatranischen oder Baroscamphor, weil dort im Namen einer Gesellschaft mehrere von unseren Landleuten leben, welche dieses Gummi und andere Gegenstände (vorzüglich Benzoe) zusammenkaufen. Am häufigsten und besten kommen diese Bäume auf einer

---

[1]) Jacobii Breynii Prodromus, Gedani 1739, S. 13.

Insel vor, auf den Seekarten heisst sie Meuselaer, welche auf der Höhe von Sumatra (wo ebenfalls im Landstriche Boyon Campher wächst) mehr als 60 Meilen über Padang gegen Norden hin nicht weit von Baros liegt.

„Man berichtete fälschlich (ich selbst erkannte es erst durch eigene Erfahrung): die Bewohner untersuchten die camphertragenden Bäume zu einer bestimmten Jahreszeit, ob sie zwischen der inneren Rinde und dem Holz derselben ein Geräusch vernehmen, hörten sie dieses, so machten sie Einschnitte in die Rinde und das Gummi fliesse von freien Stücken aus; diess bestätigt sich aber nur von der Benzoes (welches nicht auf den benachbarten Inseln, sondern auf Sumatra selbst bei Baros vorkommt); denn dieses wird aus den zarten Zweigen so besser und weisser gewonnen, als wenn man es aus den freiwilligen Rissen der Rinde nimmt. Meine Erfahrung dagegen hinsichtlich des sumatraischen Camphers besteht in Folgendem: Die Insulaner schneiden an einem schon ziemlich alten Baum ein Stück Rinde aus, riechen daran und klopfen an den Stamm, und so erkennen sie aus dem Ton, der Farbe und dem Geruch, ob er voll Campher sey oder nicht; sind sie ihrer Sache gewiss, dann hauen sie den ganzen Baum bis auf die Wurzel um, schälen die Rinde ab und spalten das Holz, wo sich das Gummi in dem Zwischenraum zwischen den einzelnen Fasern, besonders wo Knoten oder Spalten sind, befindet und in kleinen und zarten Blättchen (je grösser, weisser und glänzender sie sind, desto theuerer werden sie verkauft) häufchenweise wie Lärchenterpenthin oder erstarrtes Oleum Anisi oder angehäufte Fischschuppen sich anhängt, nur geringen Gewinnst für die angewandte Arbeit bietend. Die Blätter riechen sehr stark, doch das Holz nicht so, wenigstens nicht so wie das des japanischen

Campherbaumes. Das sumatraische ist nicht so fest, fester zwar als Fichte, selten so fest als Eiche, auch nicht so lange dauernd, auch nicht so schön im Gewebe seiner Fasern (durch diese Vorzüge aber empfiehlt sich besonders das Japanische), es wird zum Verarbeiten genommen.

Das Campheröl, noch vor wenigen Jahren hoch geschätzt in Europa[1]), ist nun im Werthe gesunken, aber gewiss mit Unrecht —; man nimmt es vom Stamme des Baumes, indem man ihn etwas über seiner Wurzel anbohrt, wo es dann freiwillig ausfliesst.

Dieser sumatraische Campher ist sehr theuer, hat aber keinen bestimmten Preis, je nachdem die Grösse und der Glanz der Stückchen verschieden ist; er ist zerreiblich, leicht und leicht löslich; er ist ein Product der Natur, wie der japanische eines der Kunst, letzterer durch Gewalt erzeugt, ersterer dadurch gewonnen, dass er selbst anlockt, schon durch den blossen Geruch herzstärkende Kräfte verbreitend, wie es die Chinesen und Siamesen sicher glauben: das wenigstens erfuhr ich an mir selbst, dass der Geruch des japanischen Camphers mir Kopfschmerz und Uebelkeit erregte, der des sumatraischen dagegen mich wieder erquickte.

Unter dem 2. October 1680 berichtet Arent Sylvius aus Poulo Chinco über den Baroscampher[2]): „Der Campherbaum wächst in unterschiedlichen Wäldern ohne

---

[1]) Es muss also schon zu jener Zeit bei uns vorgekommen seyn?

[2]) Valentini Ost-Indianische Sendschreiben. Frankfurt 1714, zweite Edition, S. 98. Ebenso findet sich dieser Bericht in Valentini historia simplicium. Frankfurt 1716, S. 488. Beiden Büchern sind Abbildungen der Blätter von dem japanischen und sumatraischen Campherbaum beigegeben.

Masse von grauer Farbe ist, wie Buchenholz, manchmal schwärzlich, aber nicht leicht oder schwammig, wie Avicenna meldet (er müsste denn einen sehr alten abgestorbenen gesehen haben), sondern von mittlerer Festigkeit. Ausserdem berichten die Meisten, der Baum sey sehr hoch und breit, breite sich weit aus und gewähre einen schönen Anblick.

Ein Mährchen ist es, dass alle lebenden Wesen seinen Schatten fliehen, und die wilden Thiere ihn vermeiden.

Franciscus [1]) theilt folgendes in Bezug auf den Sumatracampher mit.

„Dessen seynd zweyerley Arten; nemlich Borneu, welcher der beste; und der andere, aus der Sinischen Provintz Chincheu, welcher bey weitem nicht so gut ist. Wächst an Bäumen, so gross als Nussbaum; und ist der Camphor das Gummi, so inwendig im Stamme generiret wird, und mit Tropfen herausschwitzet oder dringet. Man hat auch Camphora und Borneu in der Insul Sumatra, in Sunda und etlichen andern Oertern, um die Gegend herum. Ist in der Grösse wie der Hirs, und weisslicht von Farben. Man hat wol viererley Art. Denn die Indianer gebrauchen gewisse Siebe dazu, die haben erstlich kleine Löcher, und was durchfähret, ist das geringste, das nächste etwas grösser, und so fortan; darnach es auch seinen Werth und Preiss hat. Es hat zu Zeiten etliche Flecken vom Regen, oder anderer Feuchtigkeit, welche die Banianar aus Cambaya feyn wissen aus zu waschen, mit Wasser, Seiffen und Safft von Limo-

---

[1]) Erasmi Francisci Ost- und West-Indischer, wie auch Sinesischer Lust- und Statsgarten. Nürnberg 1668, S. 708.

schmack hat) nicht allein gut zur Arznei, sondern auch bequem zu essen, gleichwie ich dieselbe vor ungefähr zwei oder drei Jahren, sowohl grün als eingemacht, zum Essen dienlich und nicht unschmackhaft gefunden habe. Dass wir aber solche jetzo in der That selbsten nicht zeigen können, ist sowohl der Unsicherheit der Wälder, als dem Verlauf der besten Zeit zuzuschreiben.

Wenn dieser Baum gross und dick ist, gibt er, wie der Benzoinbaum, sein Gummi nicht von sich. Inwendig aber um das Herz gibt es von unten bis oben natürliche Risse, in welchen der eigentliche Stoff des Baumes sich zu sammeln scheint, oder hängen sich da einige subtile Theilchen an, welche mit der Zeit gerinnen und zu Schieferchens werden, so sich an das Holz setzen, und nach und nach, mehr und mehr in der Dicke zunehmen, nachdem der Baum mächtig ist, viel zu geben und die Oeffnung zulassen will.

Diejenigen nun, so ihr Werk von der Campher-Vorsorg machen, pflegen solche Bäume, wenn sie durch gewisse äusserliche Zeichen davon halten, dass sie reich von diesem köstlichen Rauchwerk seyen, niederzuhauen, von dem Laub, Rinde und äusserm Holz bis auf das Herz, nahe bei die Oeffnungen und Ritze zu entblössen, und das überbliebene, so das Herz ist, zu zerhacken und zu zerklopfen, da sich denn der Campher als in feinen Adern sehr artlich und wunderlich zeigt, welchen sie dann mit Instrumentlein wissen von dem Holz zu heben und abzukratzen, wodurch sie endlich nach vorhergehender Säuberung des abgeschabten Camphers, vor alle ihre Arbeit und gehabte Mühe 1, 1 1/2, 2, 2 1/2 bis 3 Pfd. Campher, so ein Catti Baros ist (über welche Quantität nach ihrem Vorgeben sie selten kommen), erlangen, wovon sie ordinär den 20sten Pfennig bezahlen,

und alsdann davon völlige Besitzer sind. Hier ist aber zu merken, dass, weil durch das Klopfen vorgemeldeten Holzes dieses Rauchwerk viel Luft gefangen, solches binnen fünf bis sechs Wochen gänzlich verfliege, und nichts als das Holz mit sehr wenig Geruch zurücklasse, wie solches durch Untersuchung an dergleichen auf Poulo Mouselaen abgehauenen und geklopften Stücken Campherholz war befunden worden. Wie dann auch das Campheröl, so eigentlich der wesentliche Saft des Baumes ist, und wie wir berichtet worden, durch die gemachte Oeffnung und Höhlen aus dem Baum tropfet und aufgefangen wird, auch von so subtilen Partien ist, dass ein Papierchen mit dieser Fettigkeit angefeuchtet und angezündet, eine ungemein geschwind laufende Flamme gibt, bis das Oel ganz verflogen ist, welches aller Orten zu jeder Zeit kann probirt werden.

Herbert de Jager schreibt unter dem 6. Juli 1683 von Batavia an Rumph nachstehendes:[1])

„Von dem Campher oder lieber Kafoer Baros habe ich einige wenige Blätter von der Westküste bekommen, wovon die Hälfte zu meines Hochgeehrten Herrn Speculation und besserer Entscheidung hiemit eingeschlossen kommen, damit derselbe aus der Gestalt der Blätter den Baum um so eher erkennen möge, welcher sich sonsten auch durch den Geruch der Blätter selbsten offenbaret, wenn man dieselbigen nur ein wenig zerreibt, absonderlich wenn sie noch frisch sind. Sie haben darneben auch einige Blätter und ein Aestchen von dem japanischen Campherbaum, so von dort überbracht und in des Edlen

---

[1]) Sendbrief an Herrn Georg Eberhard Rumphium. In Valentini Ost-Indian. Sendschreiben. Frankfurt 1714, S. 14.

Herrn Ontschoorn, eines Raths von Indien, Garten gepflanzet ist, und mit dem Stamm und Aesten ohngefähr zwei Männer hoch ist, zu empfangen. Von diesem Baum werde eine Beschreibung aufsetzen, sobald er Blumen und Früchte tragen wird, dafern ich das Leben haben und allhier auf Batavia bleiben werde, welche alsdann meinem hochgeehrten Herrn auch zusenden will."

In einem spätern Schreiben d. d. Batavia d. 25. Febr. 1689 an Rumph[1]) sagt Jager von dem Campher:

„*Fausur* ist ein Königreich und hat einen König über sich selbsten, dessen Unterthanen die Abgötter anbeten und den grossen Can oder Chaan von der Tartarey Sina erkennen. Allda fället der beste Campher, so zu finden ist, und Campher von Fausur genannt wird, viel besser als der andere, weswegen auch ein gleiches Gewicht gegen Geld bezahlt wird.

H. Grimm[2]) giebt ebenfalls Nachrichten über den Baroscampher, welche ich, da sie in allen Büchern, welche den Campher abhandeln, häufig angeführt werden, in der Uebersetzung mittheile. Er sagt:

„An ebendemselben Orte nahe bei Baros (vorher ist die Sprache von dem Benzoebaum), jedoch nicht auf den Bergen, wächst dieser hier zu beschreibende und abzubildende Baum. Er ist hoch und dicht belaubt, sein Holz der Härte und Dauerhaftigkeit wegen sehr anwendbar zum Bauen, wächst in ganz geraden Stämmen empor, die Zweige regelmässig ausbreitend, so dass der Baum einen schönen Anblick gewährt. Die grossen fleischigen

---

[1]) L. c. S. 37.

[2]) Ephemeridum Academiae natur. curios. Decur. II Annus primus. Norimbergae 1683, S. 371.

Blätter vorne zugespitzt, verbreiten gerieben einen Camphergeruch, der aber wegen der Flüchtigkeit des Camphers verschwindet, wenn man sie länger in der Hand behält. Seine Früchte sind schön, haselnussgross, länglichrund, mit einer zarten Haut überzogen, welche letztere, wie bei den Haselnüssen wieder in eine schöne und verschieden gefärbte Haut eingeschlossen ist; sie ist ihrer Farbe nach roth, purpurn, gelb und grün, umgiebt die ganze Frucht und öffnet sich an der Spitze ohngefähr so, wie eine Tulpe.

Wir berichten nun die Art des Einsammelns des Camphers, das auf folgende Weise geschieht: wenn die dortigen Einwohner an den ihnen hinlänglich bekannten Zeichen bemerkt haben, irgend ein Baum sey recht campherreich, so berauben sie ihn seiner Blätter, seiner Rinde und seines äussern Holzes, bis auf das Mark, welches herausgehauen wird. In diesem Marke findet sich der Campher selbst sehr schön angehäuft, gleichsam in krystallisirten Salzblättchen. Das Mark wird sorgfältig davon abgesondert. Aus einem ganz grossen Baum sammeln die dortigen Bewohner ein Catti Baros, etwa 1, 1½, 2, 2½, höchstens 3 Pfd., was gewiss sehr wenig ist; bei uns zu Lande würde man es nicht der Mühe werth halten, sich darum so zu mühen, und noch dazu einen so schönen Baum umzuhauen. Ich meine, wenn jene Leute geschickt im Destilliren wären, und dazu das Holz in kleine Stückchen schnitten, so könnten sie eine weit grössere Menge gewinnen, denn ich sah selbst, dass das Holz, wenn es auch nicht campherartig riecht, doch noch viel Campher in sich enthält. Zerschlägt man es in die Quere, so riecht es und zeigt viel Fettigkeit. Die Japanesen wissen diess weit besser zu benutzen, denn sie destilliren allen diesen Campher

aus dem Holz heraus, allein zu reinigen wissen sie ihn doch nicht, darum verkaufen sie uns diesen Campher um einen Spottpreis, und zahlen dafür den ganz reinen und zarten Campher, wie er aus Borneo eingeführt wird, mit den höchsten Preisen. Ihre Aerzte halten ihn sehr hoch und mischen ihn allen Arzneien bei, weil sie glauben, er sey wie ein Hauptmann oder General, der seine Truppen an den bestimmten Ort commandirt, um dort den Feind zu schlagen. Ich hielt den in Japan wachsenden Baum für denselben, der in Sumatra vegetirt, allein nachdem ich von jenem ein kleines Säckchen voll Blätter erhalten, fand ich den Unterschied, wie es auch aus der hier beigegebenen 32sten Figur hervorgeht. Sie (die Blätter) sind zarter, weicher und riechen länger, haben aber eben so viele Venen und Nerven, wie die auf Sumatra. Ueber den Campherbaum auf Borneo konnte ich nichts erfahren, er scheint aber mit dem auf Sumatra viel Aehnlichkeit zu haben, weil der Campher dort gerade so gesammelt, auch dieselben Eigenschaften hat. Damit musste ich mich begnügen, und müssen es auch die andern Naturforscher, bis von meinem Freunde Wilhelm ten Rhyne, der in Japan war, eine ausführlichere Beschreibung erscheint. Die arzneiliche Anwendung ist zu bekannt, als dass sie hier einer weitern Erwähnung bedürfte, nur das will ich noch beifügen, dass die eingemachten Früchte sehr angenehm schmecken und einen ganz feinen Camphergeruch behalten; sie sind desshalb auch ein herrliches Arzneimittel und Gegengift, nur leider wegen der dort immer dauernden Kriege schwer zu bekommen. Aus diesen Früchten, den Blüthen und Blättern kann man ein destillirtes Wasser, ein destillirtes und gepresstes Oel verfertigen, denn das Holz bis aufs

Mark eingeschnitten, lässt ziemlich viel Oel ausfliessen. So weit für diessmal.

Ferdinand Dejean, welcher mehrere Jahre in Indien verlebte, theilte an Gaub[1]), seinen Lehrer, Nachstehendes mit:

„In den heissern Gegenden Indiens wachsen die campbertragenden Pflanzen, unter denen besonders der Baum Cinnamomea Ceylanensis bemerkenswerth ist, indem aus seiner Wurzel der wirkliche Campher ausfliesst. Vielleicht nur selten wird er so zum wirklichen Gebrauch verwendet, höchstens gelangt er zu uns, um in Sammlungen von Forschern aufbewahrt zu werden, wird aber nicht durch den gewöhnlichen Handel ausgeführt. Es giebt nur zwei Arten von Campher, die, für den gewöhnlichen Gebrauch bestimmt, von den Indiern gesammelt und auf die Handelsplätze vertheilt werden. Die eine und vorzüglichste ist der sumatraische, die andere von weit geringerem Werthe, der japanische Campher.

Der letztere ist hinreichend durch Kaempfer's Schriften bekannt, daher habe ich auch nichts besonderes von der Art, wie er gewonnen wird, zu erwähnen, es möge hinreichen, zu bemerken, dass nur er es ist, weldurch den indischen Handel unter dem Namen *roher Campher* nach Europa kommt und heutiges Tages in Amsterdam gereinigt und in Brode geformt verkauft wird.

Der erstere hingegen kommt nie als Waare zu uns, sondern er wird den Japanesen zugeführt, die ihn so sehr dem bei ihnen einheimischen vorziehen, dass sie recht gerne um ein einziges Pfund des ganz reinen suma-

---

[1]) Gaubii adversariorum varii argumenti etc. Laidae 1771. p. 106.

traischen, welcher, wie ich bald erwähnen werde, in grösseren Stückchen vorkommt, einen ganzen Centner des japanischen hergeben, wie diess die Schriftsteller ganz richtig anführen. Es ist nicht hinreichend bekannt, warum sie ihn so hoch schätzten, ob, weil er reiner ist, nicht durch Kunst bearbeitet, nicht in Feuer gekommen, sondern gleichsam wie eine Jungfrau, sie ihn zu ihren religiösen Gebräuchen verwenden, oder ob sie ihn zur Aufertigung ihrer Firnisse für tauglicher halten, oder ob sie überhaupt die Kunst, den Campher zu reinigen, nicht verstehen?

Ich nenne ihn sumatraischen, weil er nur auf der Insel Sumatra in dieser Art gewonnen wird, um in den Handel aufgenommen, auswärts verschickt zu werden. So viel ich auch Schriftsteller hierüber gelesen, so bemerke ich, dass sie eben denselben auch von einer Insel, Borneo genannt, einige auch von Ceylon herkommen lassen; ich läugne auch nicht, dass derselbe Baum, von dem er gewonnen wird, eben so gut in jenen Gegenden wild wachsen könne, als auf Sumatra. Nichts destoweniger kann ich aber ganz bestimmt versichern, dass mich meine Untersuchungen in dieser Sache ganz fest überzeugt haben, dass, so viel auch Campher dieser Art von den Kaufleuten in Cours gebracht wird, er nirgends anders her bezogen werde, als von der Insel Sumatra.

Nämlich in dem nördlichen Theile der Insel Sumatra liegt eine Gegend, Baros genannt, welche, sonst von dem Kaiser von Atschin beherrscht, nachdem sie sich von diesem Joche befreit, 1688 den Schutz der holländisch-ostindischen Gesellschaft nachgesucht und erhalten: seit dieser Zeit wird sie grösstentheils von einem kleinen König (Vicekönig?) beherrscht, dem 8 Fürsten, malaisch Pongulos, d. i. Hofräthe, beigegeben sind. Die Residenz

ist in der Stadt Baros, welche ungefähr 1000 Schritte vom Ufer des Meeres liegt, welches die Nordseite der Insel bespült. Ebendaselbst ist ein Handelsplatz der holländischen Gesellschaft und der Wohnsitz von den Vorstehern derselben. Oestlich von der Stadt erheben sich die beiden Berge Deyric und Bapa hintereinander, ihre Bewohner sind ebenfalls Unterthanen jenes Königs von Baros, sie sammeln Campher und Benzoe von den Bäumen, die in ihren Gebirgen wild wachsen, bringen diese Waaren nach Baros und verkaufen sie den Holländern. Daher erhält diese Art Campher, gleichsam ehrenhalber den Namen Baros und wird dadurch vom gewöhnlichen unterschieden.

Der Baum, welcher diesen Campher liefert, ist ziemlich ansehnlich, sein Stamm ist so dick, dass er $2^1/_2$ Schuh breite Bretter liefert. Die weissgraue Rinde bedeckt ein Holz, welches, frisch gespaltet, weisslich braun ist und sehr stark nach Campher riecht, daher macht man auch Kisten (Schränke) aus demselben, um die Kleider darin aufzubewahren, wodurch sie gegen Ameisen und andere Insecten geschützt bleiben. Die Blätter sind immer lebhaft grün, beinahe wie die Citronenblätter, mit den Fingern gerieben riechen sie auch nach Campher. Die Blüthe und Frucht sah ich nicht, daher übergehe ich sie mit Stillschweigen, es fehlt ja auch nicht an weitläuftigeren Beschreibungen dieses Baumes bei Botanikern. Seine eigentliche Beschaffenheit aber ist von der Art, dass, wenn er mehrere Jahre grünend gestanden, die Zweige von freien Stücken Risse bekommen, aus denen eine ölige Flüssigkeit hervorträufelt, welche man *Campheröl* heisst. Wenn diess die Eingebornen bemerken, so sagen sie: der Campher werde reif, hängen aus Bambus bereitete Gefässe an und fangen darin das Oel auf,

bis er ihnen, nach aus ihrer Erfahrung gewonnenen bestimmten Anzeichen, ganz reif zu seyn scheint. Ehe sie dann an die eigentliche Arbeit gehen, verrichten sie noch einige abergläubige Ceremonien, unter anderen giessen sie zuerst das Blut eines geköpften Huhnes an der Wurzel des Baumes aus, und wenn dann noch ein Priester einige Worte in den Bart gemurmelt, fällen sie muthig den Stamm, spalten die Zweige, welche voll Campher sind, sammeln die grösseren Stückchen zuerst besonders und dann die kleineren auch besonders, zuletzt zerreissen sie das Holz selbst mit einem Eisen, wie ein Kratzeisen, und kratzen mit einemmale heraus, was fester zwischen den Fasern hängt und nicht rein herausgelesen werden konnte.

So gewonnen bringen sie den Campher gleichsam in 3 Sorten zum Verkauf an die Holländer, doch in der Art, dass sie nicht jede Sorte einzeln, sondern alle drei zusammen nach einem Gewichte, malaisch Pikkol genannt, verkaufen; diess Gewicht beträgt 125 Pfd.; es wird am Orte selbst mit 1440 Gulden bezahlt, meistens aber in Batavia um nicht weniger als das Doppelte verkauft. Ein Pikkol enthält nicht von einer Sorte so viel, wie von der andern, sondern gewöhnlich in folgendem Verhältniss: von der ersten 25 Pfd., von der zweiten ebensoviel, von der dritten dreimal soviel, also 75. Jede der Sorten hat bei dem Eingeborenen ihren eigenen Namen; die erste und beste mit grösseren und reineren Körnern heisst malaisch *Copalla*, portugiesisch *Gabessa*, so viel als Haupt. Die zweite mit kleineren Körnern malaisch: Poeroet, portugiesisch: Bariga, was so viel heisst als Bauch; die unreinen Abfälle der dritten Sorte endlich heissen Cacki, d. i. Füsse. (Schluss folgt.)

Dritte Abtheilung.

Therapeutisches.

Therapeutische Wirkung des Jods in starken Dosen.

Das Jod wurde bis jetzt nur in mehr oder minder kleinen Dosen innerlich angewendet, und alle Practiker fanden, dass, so wie man 3 oder 4 Gran überschreitet, die Verdauungswege der Aufnahme dieser Substanz widerstehen, und dass endlich alle Symptome der Vergiftung durch corrosive Gifte eintreten. Man hatte selbst im Allgemeinen den giftigen, durch Jod in solchen Fällen bedingten Erscheinungen den eigenthümlichen Namen *Jodismus* beigelegt.

Dr. Buchanan fand, dass diese Zufälle weniger von dem Verhältniss des angewendeten Jodes abhängen, als von der Art und dem Zustand, unter welchen es verordnet wird, und er sah, dass es in einem kurzen Zeitraum in Dosen gegeben werden könne, die ausserordentlich erscheinen, da gewisse Kranke davon während 5—6 Wochen bis auf 4 oder 8 Unzen damit stiegen, ohne dass diese enorme Dosis die geringste Wirkung hervorbrachte, obschon sie wirklich absorbirt wurde.

Gegen eingewurzelte, scrophulöse, syphilitische Krankheiten, hartnäckige Flechten, Porrigo, Psoriasis, Lepra etc. sind seine Wirkungen von grossem Vortheil.

Dr. Buchanan verordnet das Jod in hoher Gabe äusserlich, bald als *Jodstärkmehl*, bald in Gestalt von

Hydriodsäure, welche er auf eigenthümliche Weise bereitet.

Das Jodstärkmehl besteht aus 24 Gran Jod und 1 Unze feinem Stärkmehl, die sorgfältig gemischt werden. Eine Drachme dieser Verbindung enthält 3 Gran, und 1 Scrupel 1 Gran Jod.

Die Hydriodsäure erhält man durch Auflösung von 330 Gran Jodkalium, und 264 Gran Weinsäure in hinreichender Quantität Wasser, dass jede Drachme der Flüssigkeit 5 Tropfen der Säure enthält. Dieses Präparat ist angenehm sauer und kann ziemlich lange aufbewahrt werden.

Buchanan verschreibt diese letztere Verbindung anfangs in der Gabe von einigen Tropfen, dann von 1 Drachme, bis 3mal täglich, was 15 Gran Jod gleich kommt, und später 1/2 Unze 3mal täglich, was 1 Drachme Jod in 24 Stunden beträgt.

Von dem Jodstärkmehl verordnete er zuerst für den Tag das Aequivalent von 1/2 Gran Jod, dann von 4, von 12, von 72 Granen und selbst darüber, wenn er die erwarteten Wirkungen nicht erhielt. Er bemerkte in keinem Fall auf eine unzweifelhafte Weise, dass der Darmkanal eine krampfhafte Veränderung erlitt, woraus er folgert, dass durch das Jodstärkmehl eine Drachme Jod täglich in die thierische Oeconomie gebracht werden kann, ohne Gefahr für die Verdauungsorgane und unerwartete Heilungen bewirkend.

Durch Verordnung des Jodstärkmehls und der Hydriodsäure, nach einer besonderen Methode dargestellt, will Buchanan das Jod in sehr hohen Dosen gegeben haben. Diese Ansicht scheint uns irrig, denn hier ist es nicht mehr Jod, sondern Jodverbindungen, worin es seine chemischen und medicinischen Eigenschaften geän-

dert hat. Ebenso könnte man glauben, in dem schwefelsauren oder salpetersauren Natron etc. die Schwefelsäure, Salpetersäure oder das Natron in gewissen Dosen zu verordnen. Es ist nicht mehr das Jod, welchem man die hervorgebrachten guten Wirkungen zuschreiben muss, sondern seiner Verbindung, sey es nun mit Wasserstoff oder mit Stärkmehl.

(Journ. de Pharm. Juin 1837, p. 301.)

Auflösende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs in kalten Geschwülsten.

Lampadius hat 1826 die Anwendung dieses Mittels gegen Rheumatismen, chronische Gicht, Paralysis, Hautausschläge und selbst gegen Brand empfohlen. Seit dieser Zeit wurde es im nördlichen Europa häufig angewendet.

Dr. Krimer machte davon einen neuen sehr glücklichen Gebrauch gegen verschiedene Affectionen, und auch zur Bekämpfung von kalten Geschwülsten, welche allen Arten von Heilverfahren widerstanden hatten. Bei dieser Behandlung verordnet er innerlich 16 Gr. thierische Kohle, gemischt mit Schierlingsextract; äusserlich lässt er täglich dreimal von einer gewissen Höhe 40—50 Tropfen Schwefelkohlenstoff auf die Geschwulst fallen. Der kranke Theil wird in der Zwischenzeit in Wolle eingehüllt und zweimal wöchentlich laue schwach alka-

lische Bäder genommen. Bei Zertheilung eines Kropfs hatte dieses Mittel auch guten Erfolg.

Endlich fand der Verfasser noch, dass bei eingeklemmten Brüchen kein Mittel eben so sehr deren Zurückbringung erleichtert als der Schwefelkohlenstoff. Einige Tropfen, welche man auf die Bruchgeschwulst fallen lässt, bewirken deren Rückgang ohne irgend eine Manipulation.

Otto in Copenhagen wendete ihn auch mit Erfolg gegen rheumatische und arthritische Affectionen, nach folgender Formel an:

2 Drachmen Schwefelkohlenstoff,
$^1/_2$ Unze Weingeist.

Die Kranken nehmen davon zweistündlich 4 Tropfen, wobei Frictionen mit einem Gemenge von 2 Drachmen Schwefelkohlenstoff und $^1/_2$ Unze Oel gemacht werden. Ein hartnäckiger Rheumatismus der Füsse, begleitet von Anschwellungen der Extremitäten und der Kniee, wurde in sehr kurzer Zeit geheilt.

(Journ. de Pharm. Juin 1837, p. 299.)

Anwendung des Eisenjodürs bei syphilitischen Affectionen.

Die vortheilhaften Resultate, welche Ricord von der innerlichen und äusserlichen Anwendung des Eisenjodürs bei vielen syphilitischen Affectionen und scrophu-

lösen und lymphatischen Uebeln erhalten hat, veranlassen uns, einige Worte über dieses Arzneimittel zu sagen.

Das Eisenjodür erhält man, indem man ein Gemenge von 30 Jod, 400 reinem Wasser und 15 Eisenfeile erhitzt, bis die Flüssigkeit eine grünliche Farbe angenommen hat, man filtrirt, verdampft rasch in einer Retorte bei möglichem Ausschluss der Luft, und bewahrt den trockenen Rückstand in einer gut verstopften Flasche.

Diese Verbindung wurde von Ricord in vielen Fällen verordnet, und die guten Wirkungen blieben sich gleich; atonische Geschwüre erhielten dadurch ein gutartiges Aussehen und vernarbten bald; selbst bei Caries der Schädelknochen und bei chronischen Ausflüssen der Harnwege, hauptsächlich aber bei Blennorrhargie, selbst der ältesten, gehören die Wirkungen des Eisenjodürs, als Injection, zu den bemerkenswerthesten. Innerlich wird es sowohl für sich, als in Verbindung mit bitteren oder antiscorbutischen Mitteln in der Gabe von 8 — 40 Gran täglich gegeben; und äusserlich in Injectionen und Lotionen in der Gabe von ½ Drachme (sehr selten eine Drachme) auf 8 Unzen Wasser.

(Journ. de Pharm. Juin 1837, p. 303.)

Diuretische Wirkung der Aralia hispida;

von Dr. *Olivier Peck.*

Die Aralia hispida wächst sehr häufig in Massachusets und wird von den Aerzten seit einigen Jahren als

Diureticum angewendet; man nennt sie daselbst Attich, wegen ihrer Aehnlichkeit mit Sambucus canadensis, obschon diess eine sehr kleine Pflanze ist. Sie wächst auf Brachfeldern und wird kaum 1 ½ Fuss hoch; der Stengel ist an der Basis dicht mit Blättern besetzt und mit harten Stacheln versehen; die Blätter sind sitzend, tief gezähnt, ungefähr einen Zoll lang, die Blüthenstiele gipfel- und achselständig, 2 bis 4 Umbellen tragend; die Blüthe ist grünlichweiss, die Blumenblätter zurückgeschlagen; der Geschmack der Wurzel ist süsslich. Man wendet besonders die Wurzel im Decoct an, das ad libitum genommen wird. Ausser den Vorzügen einer energischen diuretischen Wirkung besitzt sie einen angenehmen Geschmack und wird von dem Magen leichter ertragen als alle anderen Arzneimittel dieser Art. Der Verf. berichtet eine Beobachtung, wo die Anwendung dieser Pflanze bei einer mit einer Herzkrankheit behafteten Frau, mehr Erleichterung bewirkte und mit viel weniger Unannehmlichkeiten als viele andere Mittel. Ueber ihre Wirkungsweise findet man aber keine näheren Angaben.

(Journ. de Pharm. Juill. 1837, p. 353.)

Beobachtungen über die Anwendung von Auflösungsmitteln bei der Behandlung von Blasensteinaffectionen;

von *Felix Boudet.*

Seit Montaigne sagte: „Nur Thoren lassen sich überreden, dass diese harten und massiven, in unseren

Nieren gekochten, Körper durch Getränke aufgelöst werden können," haben die ausgezeichnetsten Chemiker die zur Zertheilung und selbst Auflösung der Blasensteine geeignetsten Mittel aufzufinden gesucht. Die Erfahrungen vervielfältigten sich und zahlreiche Beobachtungen schienen den wohlthätigen Einfluss der Auflösungsmittel bei Blasensteinbeschwerden zu bestätigen. Es verweigern indessen, trotz so vielen Beweisen, die meisten Wundärzte den chemischen Mitteln jede Art von lithontriptischer Kraft, und jeder betrachtet, nach seiner vorgefassten Meinung, die Lithotritie oder den Schnitt als die einzigen Hülfsmittel gegen diese schmerzhafte Krankheit. Diese Hülfsmittel sind, ungeachtet der wunderbaren Geschicklichkeit der Operateure unserer Tage, sehr traurig, und müssen, weit entfernt, die Anstrengung der Chemiker zu schwächen, sie im Gegentheil unterstützen, in der Hoffnung, eines Tags die Menschheit von dieser grausamen Plage und ihrer beinahe ebenso grausamen Heilmittel zu befreien. Von dieser Idee ausgehend widmete sich Hr. Petit, Badearzt zu Vichy, weitläufigen Untersuchungen, um die wahre Wirkungskraft des dortigen Wassers, sowohl für Auflösung als auch zur Zertheilung der Harnsteine zu schätzen; in der nämlichen Absicht liess Hr. Chevallier (Ann. 24, 72) sein Essai sur la dissolution de la gravelle et des calculs de la vessie erscheinen.

Diese letzteren Schriften riefen, von Seiten des Dr. Civiale, *kritische Bemerkungen über die Anwendung chemischer Mittel zur Auflösung von Blasensteinen* hervor. Civiale berichtet zuerst das, was man in neueren Zeiten von dem Uebergang gewisser Arzneimittel in den Harn wusste, und von der auflösenden Wirkung des Wassers sowohl im reinen als sauren oder alkalischen Zustand, auf die Concretionen der Harnwege; dann geht

er zu den von Petit und Chevallier mit dem Wasser von Vichy ausgeführten Versuchen über, und wiederholt ihre Schlüsse mit folgenden Worten: „1) Verschiedene Blasensteine, ganz oder zerstückt, in Säcke von Baumwolle oder in Weidenkörbe gelegt, und in die Quellen von Vichy getaucht, verloren, nach Verlauf einer gewissen Zeit, einen Theil ihres Gewichts und einige waren selbst ganz verschwunden. 2) Von Kranken, die das Wasser von Vichy als Bad oder Trank gebrauchten, gingen Blasensteine ganz oder in Stücken ab; ihre Leiden verringerten sich oder verschwanden."

Hierauf erklärt der Verfasser, dass die medicinische Praxis von den alten Beobachtungen keinen Vortheil genossen hätte, und dass die neuen Erfahrungen von Petit und Chevallier nichts darlegten, was man nicht vorher erwarten musste. Wir wollen nun beurtheilen, wie er eine so absolute Behauptung vertheidigt.

Ohne uns dabei aufzuhalten, ob die Resultate von Petit und Chevallier unter sich übereinstimmend sind, nehmen wir mit Civiale das Mittel von vier verschiedenen Angaben dieser Beobachter: wir finden, dass eine 2½ Monat nicht unterbrochene Wässerung, mit einer doppelten Sonde, nothwendig seyn würden, um in der Blase einen 100 Gramm wiegenden Stein von Harnsäure aufzulösen (d. h. einen Stein, den man nicht selten findet), unabhängig von 54 Grm. der nämlichen Säure, die während dieser Zeit durch die Nierensecretion geliefert würden. Es geht nun aus dem Versuche von Halley hervor, dass dieser Experimentator mit Hülfe der doppelten Sonde stündlich 200 Kubikzolle Wasser durch die Blase einer Hündin laufen liess. Hiernach müsste die Blase des Kranken in 2½ Monat eine Wassermasse von 360000 Kubikzoll aufnehmen, sey es nun

durch die Methode der Wässerung oder durch Ingestion in den Magen, wenn dieser Weg vorgezogen würde. „Ich überlasse der Beurtheilung," fährt der Verfasser fort, „ob die Harnblase und der Magen eine solche Behandlung ertragen würden. Es hat übrigens die Erfahrung schon gegen den Gebrauch der sauren Wässerungen entschieden. Dupuy hat bestätigt, dass ein Blasenstein von kohlensaurem Kalk in der Blase eines Pferdes durch Injectionen von Weinessig aufgelöst wurde, allein er fand auch, dass man nach einer langen Behandlung genöthigt war das Thier aufzugeben, das nun Lähmung der Blase und des Hintertheils bekommen hatte.

Ohne mich für den Kämpfer der chemischen Mittel zur Heilung des Steins zu erklären, so muss ich doch hier zeigen, dass die schrecklichen Zahlen des Dr. Civiale im höchsten Grade widerlegbar sind.

Die Quantität des in 360000 Kubikzoll Wasser von Vichy enthaltenen Alkalis beläuft sich auf 77 oder 78 Kilogrammen. Nun ist es klar, dass man keine 78 Kilogrammen kohlensaures Natron nöthig hat, um 150 Grm. Harnsäure in harnsaures Alkali umzuwandeln, und dass man zur Wegnahme dieses Salzes nicht einer Wassermasse von 7—8000 Litr. bedarf, da es in seinem 3—400fachen Gewicht lauem Wasser löslich ist. Nimmt man noch Umstände in Rechnung, die den Einfluss eines Theils des in die Blase oder den Magen eingebrachten kohlensauren Alkalis vernichten können, so kann man nicht läugnen, dass es leicht ist, die 100 und einige Liter Wasser von Vichy, die Civiale für unerlässlich hält, auf 3—4 Liter in 24 Stunden zu reduciren.

Civiale greift darauf ungehindert die Frage der Austreibung und freiwillige Zerstückelung der Harnsteine, die zu Vichy beobachtet wurden, an. Diese Erscheinun-

gen zeigen sich häufig, sagt er, bei Kranken, die noch keiner therapeutischen Behandlung unterworfen waren, und daraus, dass sie zu Vichy beobachtet wurden, hat man noch nicht das Recht zu dem Schluss, dass das Mineralwasser die Blasensteine verringert oder zertheilt habe. Die eigenthümliche Farbe, welche gewisse Blasensteine bei Kranken zeigen, die Auflösungsmittel angewendet haben, und welche man ihrem guten Einfluss zuschrieb, scheint Hrn. Civiale kein wichtigerer Grund; er glaubt, dass diese Farbe einer phosphatischen Lage (?) zugeschrieben werden muss, die sich auf der Oberfläche des Blasensteins abgesetzt hat; bisweilen auch harnsaurem Alkali oder Schleim, was beweise, dass der Blasenstein, anstatt abzunehmen, grösser geworden sey.

Endlich findet das Aufhören oder die Linderung der Schmerzen, was man oft bei den Blasensteinkranken zu Vichy beobachtet, dieselbe Ungnade vor dem Skepticismus des Hrn. Civiale: „Die unendliche Abwechselung der Blasensteinkrankheit," sagt er, „ist eine ihrer auffallendsten Charactere; von tausend Beispielen will ich nur den Mann anführen, dessen Blase einen Stein von 25 Unzen enthielt, der ihm während seines Lebens nur geringen Schmerz am Perinäum verursacht hatte."

„Bisweilen kann man überdiess das Nachlassen der Schmerzen bei Blasensteinkranken erklären. Die Blase kann zum Beispiel Höhlungen enthalten, in welchen die Steine, sey es nun für einige Zeit oder bleibend, sich verbergen, so dass sie selbst der Sonde entwischen. Walpole, in dessen Blase man 3 Steine fand, hielt sich nicht geheilt, nachdem er jeden Tag, 10 Jahre lang, 3 Pinten Kalkwasser getrunken und 1 Unze Seife genommen hatte. Es machen es ausserdem nicht alle Aerzte wie Dehaen, der, um sich von der Heilung eines Man-

nes zu überzeugen, dessen Leiden nachliessen, nachdem er in 8 Monaten 17 Pfd. Seife und 1500 Litre Kalkwasser und ebensoviel Milch genommen hatte, ihn sondirte und fand, dass die Blase noch immer einen Stein enthalte.“

„Die in der Hoffnung unternommenen Arbeiten, die Blasensteine aufzulösen, sind zu lobenswerth an und für sich selbst, als dass jemand dächte sie herabzuwürdigen; aber zwischen dem Ziele, das jeden zu seiner Erreichung gemachten Schritt flieht, und den ephemeren Resultaten, die man zur Unterstützung vorschneller Meinungen aufführt, giebt es einen Abgrund, der nicht zu überschreiten seyn wird, ohne den heiligsten Pflichten zu schaden. Die Wunder des Heilmittels von Stephens, des Kalkwassers, der Seifensiederlauge liegen uns noch nicht zu fern, als dass man vergessen hätte, in welche traurige Hintansetzung die gewissenhaftesten Beobachter geriethen. Ziehen wir Nutzen aus den Fehlern unserer Vorgänger und meiden wir die Klippen, denen sie aufstiessen. Wir wissen gegenwärtig auf die positivste Weise, dass man die Nierensecretion und die Beschaffenheit des Urins modificiren kann; wenn es nicht dazu kommt, dass man die Blasensteine auflösen oder zerkleinern kann, so darf man wenigstens hoffen, dass man eines Tages Mittel finden wird, ihre Fortschritte zu hemmen, selbst ihrer Bildung bis zu einem gewissen Puncte vorzubeugen.“

Indem wir im Allgemeinen die Wichtigkeit dieser letzteren Behauptungen anerkennen, müssen wir indessen noch zufügen, dass die Arbeiten der Herren Petit und Chevallier nicht weniger nützlich sind, und wünschen, dass sie sie, mit Benützung der Kritiken des Dr. Civiale, fortsetzen möchten.

(Journ. de Pharm. Octbr. 1837, p. 525.

Vorschrift zu Codein - Syrup; von *Cap.*

Krystallisirtes Codein	24	Gran
Destillirtes Wasser .	4	Unzen
Sehr weissen Zucker	8	»

Man reibt das Codein zum unfühlbaren Pulver, zerreibt es dann mit ohngefähr 1/3 des vorgeschriebenen Wassers, lässt absitzen und decantirt. Mit dem Rückstand verfährt man ebenso, mit dem 2ten und 3ten Drittel des Wassers und vereinigt dann alles in einem kleinen Kolben, dessen Oeffnung man mit feuchtem Pergament bedeckt, das mit einer Stecknadel durchstochen ist. Man erhitzt im Wasserbade bis das Codein völlig verschwunden ist, nimmt dann den Kolben heraus, um den Zucker zuzusetzen; man schüttelt dann, indem man den Kolben ins Wasserbad taucht, bis der Zucker völlig gelöst ist. Der Syrup wird an einem kühlen Orte filtrirt.

Dieses Verfahren hat den Zweck, die längere Berührung des Feuers zu vermeiden, das hier nicht gut seyn würde. Wenn man das Codein bloss zerrieben in heisses Wasser brächte, so würde es lange in Gestalt von ölartigen Kügelchen darin bleiben, bevor es sich auflöste, während es sich als feines Pulver, schon bei ziemlich niederer Temperatur auflöst. Wenn man die Auflösung des Zuckers in der Hitze bewerkstelligte, so würde sich der Syrup bemerklich färben. Jede Unze Syrup enthält 2 Gran Codein.

(Journ. de Pharm. Août 1837, p. 418.)

Vierte Abtheilung.

Miscellen.

Die Theorie zum Gebrauche der Beck'schen Araeometer statt der hydrostatischen Wage bei Flüssigkeiten;
von Apotheker *Trautwein* in Nürnberg.

Ein schwimmender Körper verdrängt bekanntlich dem Gewichte nach so viel von einer Flüssigkeit als er selbst wiegt; daher z. B. das Volum eines festen Körpers, welcher halb so schwer ist als das Wasser, in diesem gerade zur Hälfte einsinkt und zur Hälfte hervorragt, so wie ein anderer Körper, welcher in Wasser (von bestimmter Temperatur) weder zu Boden sinkt, noch Theilchen seiner Masse über die Oberfläche des Wassers hervorragen lässt, mit diesem von einerlei specifischem Gewichte seyn wird.

Nun stelle man sich unter dem *Araeometer* von Beck pro liquor. aq. *gravioribus* einen Körper vor, welcher einschlüssig des Quecksilbers, der Papierscala, der Luft in seinem Innern und des Glases, also seinem ganzen Raume nach, gerade so viel wiegt als ein eben so grosser Raum Wasser[1]).

[1]) Diess ist auch wirklich der Fall; denn denkt man sich das über das Wasser hervorstehende Stückchen der Spindel in das Innere des Araeometers hineingeschoben, so schwimmt dieser *in* und *unter* dem Wasser, ohne weder hervorzuragen noch auf den Boden zu sinken.

Dieser Körper ist in der Vorstellung in 170 gleiche Theile getheilt und jedes dieser Raumtheile entspricht *einem* seiner Grade. Wird nun das Instrument, in eine Flüssigkeit eingesenkt, in dieser z. B. um 40 Grade (Raumtheile) gehoben, so müssen 130 *Räume* dieser Flüssigkeit offenbar so viel *wiegen* als 170 *Räume* des Instruments oder des Wassers, oder umgekehrt: 170 *Gewichtstheile* der Flüssigkeit werden so viel *Raum* einnehmen, als 130 *Gewichtstheile* Wasser.

An dem *Araeometer* von Beck pro liquoribus aquâ *levioribus* stellte man sich einen Körper vor, welcher *halb so schwer* ist als das Wasser. (Er ist dieses begreiflicherweise auch in der Wirklichkeit!) Bei dem Nullpuncte desselbigen ragen im Wasser 85 seiner Raumtheile oder Grade, also die Hälfte seines in 170 Theile getheilten Volumens hervor; folglich leuchtet ein, dass je mehr von diesen Raumtheilen oder Graden in einer andern Flüssigkeit einsinken, um so leichter die Flüssigkeit seyn müsse, so dass, wenn er z. B. bis 85 Grade, d. i. *ganz* einsänke, man eine Flüssigkeit hätte, welche dem Raume nach gerade halb so schwer wäre, als das Wasser.

Das Verhältniss des specifischen Gewichts einer Flüssigkeit liegt also bei der Anwendung beider Araeometer gleich in den angezeigten Graden, im Plus oder Minus von 170 vor, und lässt sich durch einen einfachen Regeldetri-Ansatz in Tausendtheilchen finden und ausdrücken. — Zur bessern Verdeutlichung wird wiederholt: 170—50 = 120 Räume einer Flüssigkeit für den sogenannten Säuremesser wiegen, wenn sie 50 Grade zeigt, offenbar so viel als 170 Räume Wasser = Instrument; so wie 170 + 65 = 235 Räume einer Flüssigkeit für den so-

genannten Geistmesser, wenn sie 65 Grade zeigt, das Gewicht von ebenfalls 170 Räume Wasser haben.

Da nun, wie ebenfalls schon angedeutet wurde, die specifischen Gewichte flüssiger und fester Körper sich umgekehrt verhalten wie ihre Volumen, so ergiebt sich für den Gebrauch der Araeometer statt der hydrostatischen Wage bei Flüssigkeiten weiter keine Schwierigkeit mehr. Um z. B. zu sehen, welchen Araeometergraden die Zahlen 0,980 und 1,340 auf beiden Scalen (in deren Mitte das Wasser als der vergleichende Maassstab liegt) entsprechen, braucht man sie blos als Divisoren des Dividenden 170,000 zu gebrauchen und von dem Quotienten die Zahl 170 subtrahiren, um am Reste die Araeometergrade zu haben; so wie andererseits der, nach der oben angegebenen Weise ermittelte Raumtheilchen-Quotient als Divisor des Dividenden 170,000 gebraucht, im Fazit das spec. Gewicht, in Dezimalen ausgedrückt, nachweist.

Z. B. eine Flüssigkeit zeige auf dem Säuremesser 35 Grade, so sage man: 170 — 35 = 135; hiermit getheilt die Zahl 170, giebt in Dezimalen 1,259. — Eine Flüssigkeit zeige auf dem Weingeist- oder Aethermesser 55 Grade, so ergiebt sich 170 + 55 = 215 (hiemit getheilt die Zahl 170), in Dezimalen ausgedrückt 0,790.

Der Zustand der Chemie in Oestreich.

Man wird es gewiss als eine der auffallendsten Erscheinungen unserer Zeit betrachten müssen, dass ein grosses reiches Land, in welchem die Industrie und alle

Wissenschaften, die mit ihr zusammenhängen, von einer erleuchteten Regierung gepflegt und unterstützt werden, dass dieses Land an allen Fortschritten, welche die Chemie, diese wahre Mutter aller Industrie, seit 20 Jahren und länger gemacht hat, nicht den allergeringsten Antheil nahm; es hat keinen Mann hervorgebracht, welcher sie mit einer einzigen Thatsache bereicherte, die nützlich gewesen wäre für unsere Forschungen oder für unsere Anwendungen. Diese Erscheinung scheint um so unbegreiflicher, insofern man sieht, dass gediegene Mathematiker und treffliche Physiker, dass ausgezeichnete Naturforscher jeder Art, nur keine Chemiker, sich dort gebildet und entwickelt haben.

Diese Erscheinung beruht auf den Lehrern, die seit langer Zeit die Jugend dieses Landes gebildet haben, von den Lehrern, die ihr Lehramt und damit die Wissenschaft stets nur als den Acker betrachtet haben, der nur für ihr eignes Interesse angebaut werden dürfte. Statt zum wahren Studium, zu eignen Arbeiten und Forschungen aufzumuntern und anzuregen, haben sie die Neigung unterdrückt; sie konnten sie die Sprache der Beobachtung nicht lehren, denn sie selbst verstehen sie nicht. Wie können bei diesem Zustande sich Chemiker bilden, Forscher, die auf eignen Füssen stehen, die mit ihren eignen Augen sehen? diess ist unmöglich. Ich weiss kaum, ob man Ausnahmen hier gestatten darf. J a c q u i n ist ein Mann des reichsten und umfassendsten Wissens; als Hülfswissenschaft für die Medicin allein hat er die Chemie bebaut, sein klarer glänzender Vortrag hat grossen Nutzen gestiftet. Wir wissen alle, dass an gründlicher gediegener Ausbildung die östreichischen Aerzte neben oder über allen andern stehen. Nie hat er sich für einen Chemiker ausgegeben. Auf der andern Seite sehen wir

an dem wichtigsten und einflussreichsten Institute einen Mann, von dem man mit Wahrheit sagen kann, dass er seinem Lande unendlich geschadet hat. Sein ungeheures Gedächtniss ist wie der Magen eines Vielessers, es verzehrt alles, was man ihm darbietet; Nahrungsmittel werden neben Glasscherben und Steinen verschlungen, aber von allem, was er zu sich nimmt, geht nichts in sein Blut und seine Säfte über; seine Kräfte werden nicht davon erholt, sondern sie nehmen ab, in allen seinen Organen ist Reizbarkeit und Schwäche, seine Nerven sind verstimmt, alle Eindrücke verkehrt, seine Augen können die Farben nicht unterscheiden, sein Gefühl ist abgestumpft. Man lese seine Bücher, jeder Buchstabe darin ist M e i s s n e r. Er zeigt uns nicht den Stand der Wissenschaft, was sie leistet und geleistet hat, er deutet nicht die Puncte an, wo zu suchen und zu finden ist; alle herrlichen Entdeckungen verkrüppeln in seiner Darstellung, sie werden in seiner Hand unbrauchbar für alle Anwendungen. Sie sind in einer völlig unbekannten Sprache geschrieben, alle Principien, von denen er ausgeht, sind falsch, daher falsche Folgerungen; wahre Entdeckungen sind für ihn unmöglich, denn er ist stets auf falschem Wege. Der Mann ist krank, sehr krank, sein Leiden ist das Bewusstseyn eines völlig verfehlten Lebens. Er hat grosses Unheil gestiftet. Man nehme einen jungen Mann, der sich unter M e i s s n e r gebildet hat; er ist vollgepfropft von den verzweifeltsten und geschraubtesten Ansichten, von der eigentlichen Chemie hat er nichts erfahren, denn die Zeit wurde verschwendet, um ihm die M e i s s n e r'schen Meinungen beizubringen; er kann sich nicht unterrichten in fremden Werken, denn er versteht nur die M e i s s n e r'sche Sprache, er ist unbrauchbar im Staatsdienst, der Fabrikant fürchtet sich

vor solch einem studirten Fabrikanten. Niemand studirt mehr Chemie, denn diese Chemie führt nicht zu Reichthum und Ehre, sondern ihr Weg führt zum Asyl für Schwache und Hülflose; der Verstand, das Talent, das Urtheil, die Beobachtungsgabe, alles lässt der Studirende in der Meissner'schen Vorlesung zurück. Alle andern Länder bedeckten sich seit der Entwickelung der Chemie und Naturwissenschaften mit Fabriken und Manufacturen, nirgendwo findet sich ein nützliches Mineral, von dem nicht kenntnissreiche und tüchtig gebildete Männer Vortheil ziehen zum Nutzen des Staats und zum Segen derer, die in der Nähe wohnen. In Oestreich sind zahllose Goldgruben dieser Art verborgen, aber das Auge fehlt, was sie sieht, es fehlen Kenntnisse, die ihren wahren Werth zu beurtheilen, die Nutzen daraus zu ziehen vermögen. In den Fabriken arbeitet man nach Recepten, der Zutritt ist jedem untersagt, denn das Recept kann gestohlen werden, und ein neuer Concurrent ist da. Man sagt mir, die östreichischen Fabriken sind blühend, ihre Producte sind an Schönheit und Güte den ausländischen gleich. Diess ist aber nicht der Maassstab, den man zu Beurtheilung desselben allein anlegen darf. Die vollkommenste Fabrikation liefert nicht allein die schönsten, sondern, nur diess ist die Hauptsache, sie liefert die *besten* und *wohlfeilsten* Producte. In dieser Beziehung ist Oestreich, bis auf die Seiden- und Glasmanufacturen, weit zurück, denn seine Fabrikate können die Concurrenz mit dem Auslande nicht aushalten; wenn wir zu einem wissenschaftlichen Zwecke ein chemisches Präparat in unsern Laboratorien darstellen, so fragen wir wenig nach seinem Preisse; derjenige Weg wird von uns vorgezogen, bei dem wir Zeit ersparen und mit welchem wir die höchste Reinheit erzielen. Ganz anders stellt

sich die Aufgabe für den Fabrikanten: er muss darauf sinnen, den nämlichen Zweck mit den wohlfeilsten Mitteln zu erreichen, und er verwirft unsere Methode, obwohl sie sonst gut ist, er sucht und findet eine neue, die ihm in dieser Beziehung besser zusagt. Der östreichische Fabrikant ist geschützt durch hohe Zölle; seine unvollkommnen Methoden geben ihm Vortheil genug, um jede weitere Verbesserung unnöthig zu machen, und kaum giebt es ein Land, wo der Taglohn niedriger, wo das Brennmaterial wohlfeiler ist; die östreichischen Fabrikate sollten im Stande seyn, die englischen und französischen von dem Continente zu verdrängen. Die Basis der chemischen Fabrikation ist das Kochsalz, dieses ist in Oestreich für den Fabrikanten viel zu theuer; Sodafabriken sind nur in geringer Anzahl desshalb vorhanden, das Bleichen der Stoffe, die Preise des Salmiaks, Zinnsalzes, Salzsäure etc. etc., erhöhen sich dadurch verhältnissmässig, und alles dieses steigert die Preise der gedruckten Kattune und Seidenzeuge, der chemischen Präparate, der Seife etc.

Ueber den Zustand der Pharmacie kann man wenig sagen, denn eine eigentlich wissenschaftliche Pharmacie existirt nicht in Oestreich. Das Leben von Millionen ist Menschen anvertraut, die mit wenigen Ausnahmen Handwerker, aber eine Klasse von Handwerker sind, die den Werth, die Güte des Materials nicht einmal beurtheilen können, was durch ihre Hände die Gesundheit wiedergeben soll Einen Rock, der mir nicht passt, ein Paar Schuhe, die mich drücken, gebe ich dem Meister zurück, aber eine Arznei muss ich verschlucken, wie sie auch zusammengesetzt seyn mag, denn mein Arzt versichert mich, sie wird mein Leiden heben. Der Pharmaceut muss ein Mann von Kenntnissen, er muss aufs gründlichste unter-

richtet seyn, der Staat muss darüber eine strenge Bürgschaft für uns, die wir seine Arzneien nehmen müssen, von ihm fordern. Die Prüfung, die der Pharmaceut in Oestreich besteht, öffnet der Unwissenheit Thür und Thore, statt sie derselben zu verschliessen.

Ich wiederhole es, an allem diesem sind die Lehrer der Chemie Schuld, welche keine Chemiker sind. Alles was man anführt, um diesen traurigen Zustand durch andere Ursachen zu erklären, hält kaum eine nähere Prüfung aus. Es giebt kaum ein Land, wo das Talent und Genie, wo die Arbeit und Anstrengung eine sicherere Bürgschaft für eine Belohnung und Anerkennung besitzt, als wie in Oestreich. Man denke sich, alle Lehrerstellen werden nach dem Resultate einer öffentlichen Prüfung vergeben, jeder kann sich darum bewerben; der talentvollste und geschickteste ist sicher den Preis zu erhalten. Es ist genau so wie in Frankreich, wo der erste in der neueren Chemie, wo ein Mitglied der Academie nicht überhoben werden kann, seine Fähigkeit und Tüchtigkeit zu einer Stelle in der École de médecine in einem öffentlichen Concours zu bewahrheiten. Wie kann sich, hört man sagen, ein verdienter, in seiner Wissenschaft anerkannt ausgezeichneter Mann mit Studenten, die so eben die Universität verlassen haben, in eine Reihe als Concurrent für eine Professur stellen? Diess ist ein übel angebrachter Stolz, wenn das Gesetz es will; wie kann er sich der Gefahr aussetzen, bei einer solchen Prüfung durchzufallen, weil ihn der Student, welcher frisch aus der Schule kömmt, an Schulkenntnissen übertrifft? diese Gefahr ist nur eingebildet, denn sein erfahrner Blick umfasst das ganze Gebiet seiner Wissenschaft, jeder Theil derselben ist ihm verwandt und in sein Blut übergegangen, das Uebergewicht zu seinen Gunsten ist so gross,

dass der Erfolg nicht zweifelhaft seyn kann. Man sagt, alles was ein gediegener Mann in seiner Wissenschaft geleistet, die neuen Wahrheiten, die er entdeckt hat, alle Verbesserungen, die von ihm ausgegangen sind, werden bei einem solchen Concours nicht in Anrechnung gebracht. Wie kann diess aber seyn, wenn die Concurrenz *frei*, im Sinne des Worts frei seyn soll. Schulmeisterei und Pedantismus dürfen bei den Prüfenden freilich nicht vorausgesetzt werden, es ist zu unwahrscheinlich, als dass man sie voraussetzen könnte. Welchen Vortheil hätten sie daran, die Unfähigkeit und Unwissenheit zu bevorzugen? Ich sehe diess nicht ein.

Ein grosses Hinderniss in der Entwicklung der Wissenschaft liegt ohne Zweifel in der Censur, welche man auf wissenschaftliche Schriften ausgedehnt hat. Wenn sie in unrechten Händen ist, so giebt es kein grösseres Unglück für den Naturforscher. Ich weiss übrigens nicht, ob man eine Censur für chemische und physikalische Entdeckungen für möglich und desshalb für nachtheilig halten kann; ob meine Entdeckung, ob das Resultat jahrelanger Versuche, welches den günstigten Einfluss auf Medicin, Industrie, Pharmacie etc. haben wird, ob dieses Resultat von einem Menschen, von einem Censor, denkbarer Weise vernichtet werden kann, weil es seinen Ansichten entgegen ist? Diess ist unmöglich Es erscheinen in Oestreich Journale, inländische Entdeckungen sucht man aber darin vergebens, alle Entdeckungen, die im Auslande gemacht werden, werden aber darin mitgetheilt, also die Censur streicht sie nicht, sie streicht mithin auch die Eurigen nicht. Wo sind nun eure Thaten, die von der Censur nicht unterdrückt werden? Wo sind nun Eure Entdeckungen, Ihr, die ihr im Besitze seyd? Ihr habt darauf keine Antwort, allein ich weiss,

wer die Schuld trägt: es tragen sie die Lehrer, die euch gebildet, die den Reiz der Forschung in euch unterdrückt haben. Der gute harmlose Pleischl macht Kalium und quält sich damit Monate lang, er macht sehr geistreiche Bemerkungen, ob rothes Lackmuspapier im Wasserdampf wieder blau wird oder nicht; diess ist eine Unterhaltung für Kinder, er macht Experimente und spielt damit. v. Holger ist ein geborner Chemiker, an Talent und wahrem Wissen steht er über allen andern; allein alles, was er hervorbringt, nutzt uns nichts, er bereichert die Mineralogie; was geht uns aber die Mineralogie an? Lassen wir den Mineralogen seine Analysen machen, denn er ist dafür da, wir haben Besseres und Wichtigeres zu thun.

Die Politik, diese Erzfeindin und Vernichterin aller wahren Wissenschaft, hat die Entwickelung der Naturwissenschaft in Deutschland und Frankreich eine Zeit lang zurückgehalten und unterdrückt, sie kann die Ursache der Verkrüppelung derselben in Oestreich nicht seyn: es sind die Lehrer, von denen dieser Zustand herbeigeführt wurde.

Oestreich hat die gebildetsten und gediegensten Hüttenmänner, seine Eisen-, Stahl- und anderen Werke sind die ersten in Europa; die Lehrer sind daran Schuld. Wer kann blind für den Segen seyn, den das Joanneum zu Grätz durch seine trefflichen Lehrer verbreitet? Ich habe die Umgegend von Glasgow mit chemischen Fabriken jeder Art bedeckt gesehen, es ist das Centrum, es ist eins der wichtigsten Räder in der ungeheuren Maschine der englischen Industrie. Thomson, den ihr so gering achtet, Graham ist daran Schuld; überall sonst in diesem so gerühmten Lande findet ihr nichts der Art, wie in Glasgow. Seht, wie die englischen Kattune auf unsern

Märkten bezahlt werden, ihr Stoff ist der nämliche, ihre Muster ausgezeichnet, aber ihre Farben sind nicht ächt, die französischen behaupten darin den begründetsten Vorzug, aber ihre Färber sind Chemiker. Fortschritte, Verbesserungen sind entweder Sache des Zufalls, oder sie werden herbeigeführt durch die wissenschaftliche und consequente Anwendung positiver Wahrheiten und Erfahrungen; in dem einen Fall führt die roheste Experimentirkunst unter tausend nur einmal zum Ziele, in dem andern ist man bei Muth und Ausdauer der Erreichung des Zieles stets gewiss, aber es gehört dazu Bekanntschaft mit diesen Wahrheiten, es gehört dazu die Kunst, die Erscheinungen zu interpretiren und der Natur ihre Antworten abzufragen, abzuzwingen. Diese Kunst ist unbekannt in Oestreich. Ich bin zu diesen Bemerkungen durch ein Buch von Dr. von Spécz: „Grundriss der technischen Chemie. Wien 1837, bei Gerold“ veranlasst worden, verfasst mit seltenem Fleisse, ausgestattet mit allem, was die Wissenschaft der neueren Zeit hervorgebracht und geschaffen hat, in einer Form, welche dem Anfänger klare Begriffe verbürgt und für den Unterricht bequem ist: aber die lebendige Anschauung fehlt, von ihm ist keine Erfahrung, ausser der des Grafen Stadion, keine Entdeckung eines Oestreichers angeführt[1]), und doch ergiebt sich aus seiner ganzen Auffassung der Wissenschaft, dass ihm die reichsten Mittel in ihm selbst zu Gebote stehen, warum lässt er sie unbenutzt und brach liegen? Es ist diess der einzige Vorwurf, den er nicht von sich abwälzen kann. J. L.

---

[1]) Darstellungen von Jodwasserstoffsäure u. dgl. Entdeckungen sind Variationen auf ein bekanntes Thema; sie zählen in der Wissenschaft nicht.

Wichtiges

Lehr-Hülfsmittel der Geologie
und
Geognosie.

Ein solches liegt uns frisch vor von einer Zweckmässigkeit, Vollständigkeit und Deutlichkeit, welche noch kein ähnlicher Versuch bisher erreicht hatte. Wir beeilen uns daher gerne unseren Lesern davon Kenntniss zu geben, da es bekanntlich gerade im Gebiete der genannten Wissenschaften sehr wichtig ist, sich genaue Vorstellungen von der Combination vieler Gegenstände, welche möglichst gleichzeitig ins Auge gefasst seyn wollen, anzueignen. Das Werk, von welchem wir nur kurz hier reden können, führt den Titel:

„Der Bau der Erdrinde nach dem heutigen Stand„puncte der Geognosie, bildlich dargestellt von „Dr. J. Nöggerath, K. Pr. Oberbergrath und „Professor der Mineralogie und der Bergwerkswis„senschaften u. s. w., und Dr. J. Burkart, K. Pr. „Oberbergamts-Secretair u. s. w. Bonn, bei Henry „und Cohen 1838. Preis 5 Thlr. 20 Sgr.“

Dasselbe besteht aus fünf aneinanderschliessenden lithographirten und illuminirten Tafeln in grösstem Royal-

Folio-Format, welche zusammen ein Ganzes bilden, und einem gedruckten erläuternden Text in Folio. Das Bild stellt einen idealen Durchschnitt der Erdrinde dar, in welchem Zeichnung, Farben und Schrift die Lagerungsverhältnisse der in Bildungsweisen und Fristen verschiedenen Gebirgsmassen erläutern. Ideal ist die Darstellung desshalb zu nennen, weil sie kein getreues Abbild irgend eines wirklichen Theiles der Erdrinde giebt, vielmehr alle allgemein und durchgreifend erkannten Ergebnisse der Geognosie in einem verhältnissmässig kleinen Raume in der belehrendsten Verbindung versinnlicht. Es schwebte den Herren Verfassern bei dem Entwurfe des Bildes die Idee vor, ein Tafelwerk zu liefern, welches sich vorzüglich bei dem Unterrichte der Geologie und Geognosie für zahlreiche Zuhörer, wie sie bei Vorlesungen auf Universitäten, Gymnasien und höhern Schulen vorhanden sind, gut gebrauchen lasse. Das Tafelwerk ist hierzu wegen der Grösse der einzelnen Theile eben so sehr geeignet, als es auch eine besondere belehrende Zierde von Museen und Studirstuben seyn kann. Es sollte mit seinem Texte nicht recht eigentlich die Stelle eines Handbuchs der Geologie und Geognosie vertreten, sondern vielmehr einem jeden solchen von anerkanntem Werthe oder dem mündlichen Unterrichte in den genannten wissenschaftlichen Gebieten, in deutscher, französischer oder englischer Sprache, zur nützlichen, wir möchten sagen zur nothwendigen Erläuterung dienen. Desshalb sind auch die Namen auf dem Bilde in den drei genannten Sprachen angegeben. Sollte dasselbe aber seinen Zweck ganz vollständig in dem gedachten Umfange erreichen, so musste auch die so reiche Synonymik im Deutschen, Französischen und Englischen mit zu über-

sehen seyn. Dazu bot aber das Bild allein nicht den erforderlichen Raum dar, wenn es nicht mit Schrift überladen und seiner Deutlichkeit geschadet werden sollte. Die Synonymik wurde daher ganz geeignet in den Text verwiesen, der ausserdem auch das Allgemeine über die Lagerungsverhältnisse der Felsarten, sowohl der geschichteten, als der massigen, und einige genetische Andeutungen, die des nothwendigen Zusammenhanges wegen nicht ganz umgangen werden konnten, in sich aufgenommen hat. Das Bild ist in der Manier des Engländers Webster ausgeführt, aber auch nur in der Manier desselben, denn der Durchschnitt der Erdrinde von diesem, welchen Buckland's Mineralogie und Geologie enthält, ist gegen die vorliegende Ausführung so unvollständig und mangelhaft, dass man diese fast durchaus eine neue Schöpfung nennen kann. Es wird diese Arbeit, welche wir hiermit zur Anschaffung für Universitäten, Gymnasien, höhere Schulen, eben so wie für jeden einzelnen Wissbegierigen, der sich leicht, schnell und gründlich über den Bau der uns bekannten Erdrinde belehren will, dringend empfehlen können, einem sehr gefühlten Bedürfnisse steuern, einem Bedürfnisse, welches Hr. Prof. Nöggerath in seinem ganzen Umfange erkannt haben dürfte, da er als Lehrer auf dem Gebiete der in Rede stehenden Disciplinen solche wohl zunächst für den Gebrauch seiner eigenen Zuhörer entworfen haben wird. Wir möchten gerne ausführlicher über den Gegenstand seyn, dürfen es aber hier nicht, weil derselbe, wenn auch ein sehr wichtiges, doch nur ein hülfeleistendes Fach des grössern Kreises unserer Leser berührt. Das wollen wir aber noch beifügen, dass die äussere Ausstattung des Werks seiner Wichtigkeit würdig entspricht.

Im schön auf schönem Papier gedruckten Texte ist das Wichtigere mit grosser Schrift hervorgehoben, das mehr Untergeordnete aber mit kleinerer Schrift gedruckt: alles recht zweckmässig zur Führung von Lehrern und Lernenden. *

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker. Band XLIII.

und

des Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. Band LXI.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1838.

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XXVI.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1838.

Inhaltsanzeige des XXVI. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Zusammensetzung der Zuckersäure. Von H. Hess. 1

Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung der organischen Basen. Von V. Regnault. 10

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von J. Liebig. 41

Notiz über die rationelle Formel der Hippursäure. Von Pelouze. 60

Untersuchungen über die Producte der Zersetzung des Cyans in Wasser. Von Pelouze und Richardson. 63

Ueber die Zusammensetzung des Naphtalins. Von A. Woskresensky. 66

Zweite Abtheilung.

Physiologie, Naturgeschichte.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut. Von Louis-René Le Canu. 69

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Vermischte Notizen. Von Prof. Dr. Otto in Braunschweig. . . 86

Ueber die Darstellung des Morphins; von J. Preuſs aus Uerdingen. 93

Ueber Jod-Natrium; von Demselben. 94

Ueber Eisenoxydul; von Demselben. 96

Einige Thatsachen zur pharmakologischen Geschichte der Quassia; von Planche. 97

Bemerkungen über einen Aufsatz von Hrn. J. Davy, die vorgebliche Eigenschaft des Zinns, das Eisen vor Oxydation im Meerwasser zu schützen, betreffend; von A. Van Beck. . . . 100

Ueber das diabetische Ferment; von T. A. Quevenne. . . . 104

Ueber eine Verfälschung des Carmins, welche auch für Malerei beachtungswerth scheint. 106

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Handbuch der practischen Toxicologie. Nach dem neuesten Standpuncte dieser Wissenschaft und ihrer Hülfsdoctrinen; für angehende practische und Physikatsärzte, so wie für Kreiswundärzte und Apotheker. Bearbeitet von Dr. J. F. Sobernheim und J. Franz Simon, Apotheker. Mit 1 Kupfer und 3 Tabellen. Berlin 1838, bei Alb. Förstner, früher W. Schüppel. — 731 S. in 8. 106

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Constitution der organ. Säuren. Von J. Liebig. . . 113

Ueber die Wasserstoffbestimmung bei der Analyse organischer Substanzen. Von H. Hess. 189

Ueber die Zusammensetzung einiger Quecksilberverbindungen und Ammoniakdoppelsalze. Von Rob. Kane. 195

Beitrag zur näheren Kenntniſs der Zusammensetzung des weiſsen Quecksilberpräcipitats und einiger anderen analogen Quecksilberverbindungen. Von Ullgren. 203

Zweite Abtheilung.

Physiologie.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut. Von Louis-René Le Canu. (Fortsetzung). 212

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Vermischte Notizen. Von Prof. Dr. Otto. 232

Geschäftsempfehlung. 240

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Untersuchungen über die Natur der Harnsäure. Von F. Wöhler und J. Liebig. 241

Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd. Von Denselben. 340

Ueber salzsaures Thein. Von C. Herzog in Braunschweig. . . 344

Ueber das Vorkommen des Broms und einer geringen Spur Jod in den eingesalzenen Häringen (Clupea harengus). Von Apotheker L. Jonas in Eilenburg. 346

Zweite Abtheilung.

Physiologie.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut. Von Louis-René Le Canu. (Schluſs). 348

Untersuchung eines nach einem Anfall von Magenkrampf gelassenen Harns. Von L. Gmelin. 359

An die Leser der Annalen.

Herr Professor Dr. Wöhler in Göttingen hat sich auf meine Bitte entschlossen, von jetzt an thätigen Antheil an der Redaction der Annalen zu nehmen.

Wie bisher, wird dieser ausgezeichnete Forscher, mit welchem ich seit langem schon durch die engsten Bande der Freundschaft und Wissenschaft verbunden bin, seine wichtigen Erfahrungen und Beobachtungen im Gebiete der Pharmacie und Chemie den Annalen einverleiben, was von allen geneigten Lesern, welche einigen Antheil an unserm Streben für die fortschreitende Vervollkommnung unserer Zeitschrift nehmen, als ein glückliches Ereigniſs betrachtet werden wird.

Zusendungen von Beiträgen für die Annalen aus dem Königreich Hannover, können direct an Hrn. Prof. Wöhler gemacht werden.

Giessen, 16. Juni 1838.

Dr. *Justus Liebig.*

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXVI. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Zusammensetzung der Zuckersäure;
von *H. Hess.*

(Gelesen in der Academie der Wissenschaften in St. Petersburg am 27. October 1837.)

Diese Säure, deren Entstehung schon Scheele, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker beobachtet hatte, ist später der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen geworden. In der Abhandlung des Herrn Professor O. Erdmann über denselben Gegenstand *) findet man das Geschichtliche so vollständig zusammengestellt, daſs jede Wiederholung desselben überflüssig erscheinen müſste. —

In der letzten Zeit hatte Herr Guerin Varry diese Säure untersucht **) und fand sie aus $C_4 H_6 O_6$ zusammengesetzt, was der Zusammensetzung der Weinsteinsäure***) + 1 Atom Wasser gleich kömmt, $C_4 H_6 O_6 = C_4 H_4 O_5 + H_2 O$. Ich hatte schon angefangen diese Arbeit zu wiederholen, als mir die erste

*) Journ. f. prakt. Chemie IX. pag. 257. und Annal. der Pharmacie. Bd. XXI. S. 1.

**) Annales de Chimie et de Ph. T. 52. pag. 318.

***) a. a. Orte pag. 320.

Nachricht von **Erdmanns** Entdeckung, daſs die Zuckerſäure eigentlich nur eine isomeriſche Modification der Weinſteinſäure ſey, und ſich auch nach einiger Zeit in gewöhnliche Weinſteinſäure umwandle, vor Geſicht kam. Gleichwohl hielt ich es der Mühe werth, eine ſo merkwürdige Entdeckung, wenn auch nur zu beſtätigen. Da ich aber zu ganz andern Reſultaten gelangte, ſo könnte man vielleicht auf die Vermuthung kommen, daſs ich ein anderes Product als Herr Prof. **Erdmann** unterſucht habe, und dieſes veranlaſst mich, den Gang ſeiner Arbeit mit einigen Worten zu berühren.

Herr Profeſſor **Erdmann** bereitete ſeine Säure dadurch, daſs er auf bekannte Weiſe, Zucker oder Gummi, mit Salpeterſäure behandelt. Die neutraliſirte Flüſſigkeit wird mit Chlorcalcium gefällt, vom kleeſauren Kalke abfiltrirt und mit eſſigſaurem Blei gefällt; die Säure wird dann aus dem Niederſchlage durch Schwefel-Waſſerſtoff ausgeſchieden. Die erhaltene Säure wird abermals mit Ammoniak geſättigt, dann wieder mit eſſigſaurem Blei gefällt u. ſ. w.; das Ganze wurde 6 Mal wiederholt, ehe man eine farbloſe Säure erhielt. Hr. Prof. **Erdmann** ſcheint die Farbloſigkeit als ein Merkmal der Reinheit angeſehen zu haben, da es doch offenbar iſt, daſs wenn hier z. B. 3 Säuren vorhanden wären, welche alle 3 mit eſſigſaurem Blei Niederſchläge gäben, man nichts anders bezweckt haben würde, als ein *farbloſes Gemenge* von 3 Säuren zu erhalten. Nun analyſirte aber Herr **Erdmann** die Säure und fand Zahlen, die mit der Zuſammenſetzung der Weinſteinſäure vollkommen übereinſtimmten. Die procentiſche Zuſammenſetzung ſagt aber nur dann etwas, wenn ihre Deutung durch andere Gründe unterſtützt wird. Das, was am nächſten liegt, iſt für eine Säure die Sättigungscapacität. Als aber Verſuche zur Beſtimmung derſelben angeſtellt wurden, ſo hatte Hr. **Erdmann** ſchon die Meinung gefaſst, daſs er Weinſteinſäure vor ſich habe, ſo daſs er die meiſten Verſuche

wirklich mit geschmolzener Weinsäure anstellte. Nun findet man aber nicht 2 von seinen Versuchen, welche das procentische Resultat so zu deuten berechtigten, als sey es Weinsäure, und obgleich Herr E. nun sagt, daſs Meta-Weinsäure nicht geneigt schien, ein neutrales Salz mit Bleioxyd zu geben, so sucht er doch nicht durch die Untersuchung eines anderen Salzes seine Gedanken zu berichtigen. Er führt indessen ausdrücklich pag. 262 an, daſs, wenn man die Zuckersäure mit Kali versetzt, so aber, daſs die Säure noch vorwalte, man nach Verlauf von einigen Tagen Weinsteinkrystalle erhalte. Dies war also der einzige Ausgangspunkt, um die procentische Zusammensetzung zu deuten. Vergeblich sucht man nach Beweisen, daſs diese Krystalle wirklich Weinstein wären.

Ich will nun zeigen, daſs dieses Salz kein Weinstein ist und daſs die procentische Zusammensetzung, welche H. Prof. Erdmann uns für die Säure dieses Salzes gab, ganz falsch ist.

Der gänzliche Mangel an Belegen hatte mich, trotz der günstigen Aufnahme, die Hrn. Erdmanns Arbeit erfahren hatte, gegen die Resultate derselben ganz miſstrauisch gemacht. Ich schlug anfangs denselben Weg als Hr. Erdmann ein; die saure Flüssigkeit von der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker, wurde mit Kalk versetzt, so jedoch, daſs die Flüssigkeit noch sauer blieb, dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag aufgesammelt. Nach dem Trocknen wurde er in kochendem Wasser aufgelöst, wobei eine gelbe Verbindung zurückblieb, die wässrige Auflösung aber, welche sauer reagirte, wurde wieder mit Alkohol niedergeshlagen und ausgewaschen. Ein so erhaltenes Product wurde nun auf die Sättigungscapacität untersucht. Ich erhielt dabei aus 100 Thl. Kalksalzes:

I. Versuch	35,59 Ca O, C O_2	oder	20,034 Ca O	
II. 1,496	0,551 —	—	20,73	
III a.	36,75 —	—	20,6872	(noch etwas warm gew.)
III b.	36,83 (ganz kalt gewogen)		20,7322	

Nahm ich nun an, daſs das Salz die Zusammensetzung des neutralen weinsauren Kalkes hatte, so entfernte sich das Resultat der Berechnung von dem Gefundenen so sehr, daſs diese Annahme gleich verworfen werden muſste. Herrn Fremy's Arbeit über die Sättigungscapacität der geschmolzenen Weinsteinsäure, waren mir aber schon bekannt geworden und so muſste ich also glauben, daſs ich ein Salz mit 2 At. Basis auf 3 At. Säure vor mir hatte. In der Voraussetzung, daſs die erhaltene Kalkerde = 2 Ca O zu setzen sey, erhält man für

	I.		II.
	3554,15		3434,82
$Ca\,O_2\,\overline{T}_3 + 3\,H_2O =$	3541,63	$Ca\,O_2\,\overline{T}_3 + 2\,H_2O =$	3429,15
Differenz	12,52		5,67

	III. a	III. b
	3441,93	3433,88
	3429,15	3429,15
Differenz	12,78	4,73

Bei einer solchen Uebereinstimmung war ich anfangs überzeugt, daſs die Sache richtig sey, da sie durch die Sättigungscapacität so augenscheinlich unterstützt wurde; als ich aber an die Analyse des Kalksalzes ging, so erhielt ich Resultate, die zu den vorausgesetzten Formeln gar nicht paſsten. Nun dachte ich, meine Analysen taugten nichts und das Kalksalz sey schwer zu analysiren. Ich bereitete also das Bleisalz nach Erdmanns Vorschrift, konnte aber nicht zwei Mal dasselbe Salz erhalten. Auch war ich nicht so glücklich wie Herr Erdmann bei der Analyse zweier solcher Salze übereinstimmende Resultate zu bekommen. Besonders war mir auffallend, daſs ich immer zu viel Wasserstoff bekam. Da versuchte ich ein solches Salz in Sauerstoffgas zu verbrennen, weil ich sicher war, eine vollkommen scharfe Bestimmung des Wasserstoffes zu erhalten; auch dieses Mal erhielt ich viel

mehr, als mit der Zusammensetzung der Weinsäure verträglich war. Als ich nun bei einer Analyse von wirklichem weinsaurem Bleioxyd gleich richtige Zahlen erhielt, so war ich dann überzeugt, nur gemengte Salze vorher untersucht zu haben. *)

Ich schlug nun folgenden Weg ein: Rohe Zuckersäure wurde mit Kali versetzt, so jedoch, daſs die Auflösung noch stark sauer blieb. Nach 24 Stunden hatte sich dann eine bedeutende Menge eines schwer auflöslichen Salzes krystalisirt, welches Hr. Prof. Erdmann für Weinstein erklärt. Es war Anfangs zwar ganz braun, da es aber mit dem Weinstein die Eigenschaft theilt, in kochendem Wasser viel auflöslicher zu seyn als in kaltem, so kann es durch Anschieſsen, aus einer heiſsen Auflösung und durch wiederholtes Umkrystalisiren, leicht vollkommen weiſs erhalten werden. —

Das lufttrockene Salz gibt bei 100° kein Wasser ab. —

Es wurden zwei gleiche Theile dieses Salzes abgewogen; die eine wurde vorsichtig verkohlt und zu der andern hinzugefügt. Beim Zusatz von etwas Wasser erhielt man eine vollkommen neutrale Auflösung. Die Zuckersäure theilt mit der Weinsteinsäure auch die Eigenschaft mit Kali, ein saures, wenig auflösliches und ein neutrales, sehr auflösliches Salz zu geben. —

---

*) Unter andern mag hier erwähnt werden, daſs, wenn man ein zuckersaures Salz durch ein Bleisalz niederschlägt, man immer im Niederschlage von dem zur Fällung gebrauchten Salze eingemengt erhält. Bei salpetersaurem Blei ist die Neigung zur Bildung des Doppelsalzes ganz besonders ausgesprochen. Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, daſs man nach der Erdmann'schen Methode Niederschläge mit mehreren Säuren erhält. Sein Präparat konnte nicht ein Mal frei von Kleesäure seyn, da Zuckersäure und Kleesäure, beide mit Kalk unauflösliche Niederschläge in neutralen Auflösungen geben, aber auflösliche Verbindungen in sauren Flüssigkeiten.

Bei dem Verkohlen bläht sich dieses Salz auffallend auf, so daſs es schwer ist, einen kleinen Verlust zu vermeiden, wenn man es durch Glühen in kohlensaures Kali verwandelt.

1,9125^{gm} gaben 0,524 kohlensaures Kali, und nach der Behandlung mit Salzsäure 0,562 Chlorkalium. Berechnet man nun den Gehalt an Kali, aus dem kohlensauren Kali, so erhält man 18,65 Kali für 100 Th. Salz.

1,26^{gm} gaben 0,343 K O, C O_2 oder in 100 Th. Salzes 18,37 Kali.

Auf dieselbe Weise fand ich in 100 Theilen Weinstein einmal 25,1 das andere Mal 24,76 und als Mittelzahl also 24,93 $\frac{0}{0}$. Der Weinstein enthält aber nach Berzelius Tafeln 24,96 $\frac{0}{0}$ Kali.

Es konnte also über die Verschiedenheit beider Salze kein Zweifel obwalten. Auch hätte Hr. Prof. Erdmann durch Zersetzen des zuckersauren Kalis mit Bleizucker, das ihm wohlbekannte schmelzbare Salz erhalten, und sich also leicht überzeugen können, daſs hier von keiner Umwandlung die Rede war.

Ein Versuch, das Salz mit Kupferoxyd zu verbrennen, war mir miſsglückt, weil es selbst in diesem Gemenge sich stark aufbläht und leicht das Rohr verstopft.

1,04^{gm} des sauren Kalisalzes wurden in Sauerstoff verbrannt und gaben

Kohlensäure	0,982
Wasser	0,338

Aber selbst im Sauerstoffgase verbrennt die Kohle nicht gänzlich, indem sie an einzelnen Stellen bei der starken Hitze durch das kohlensaure Kali überschmolzen und geschützt wird. Nach dem früher angeführten Versuche muſs die zur Analyse genommene Menge Salzes 0,284 K O, C O_2 zurücklassen und diese enthalten 0,091 Kohlensäure. Diese Menge Kohlensäure ist aber offenbar ein Atom; dividirt man damit die im Kali-Ap-

parat erhaltene Kohlensäure, so erhält man $\frac{982}{91} = 10,7$. Da nun aber die Zahl 982 offenbar zu klein ist, so ist es klar, daſs der erhaltene Quotient eigentlich 11 ist, und daſs sich also in dem analysirten Salze 12 At. Kohlenstoff befanden. Berechnet man nun die erhaltenen Zahlen, so hat man:

0,982 Kohlensäure = 0,27153 Kohlenstoff.
0,091 Kohlensäure im Kali = 0,02516
0,29669 oder 28,52 %
0,338 Wasser = 0,03754 Wasserstoff oder 3,60 %

Das Salz enthielt also in 100 Th.:

Kali	18,66
Kohlenstoff	28,52
Wasserstoff	3,60
Sauerstoff	49,22
	100,00

Da das zur Analyse verwandte Salz ein saures war, und man darin 2 At. Säure annehmen muſs, so ist es höchst wahrscheinlich, daſs es ein Atom Wasser enthält, welches es bei 100° nicht abgibt. Berechnet man aber, von dem Sauerstoff des Kali ausgehend, was ein Atom Wasser beträgt, so findet man es für 100 Th. Salzes = 3,567 H_2O, welche 0,394 oder nahe 0,4 Wasserstoff enthalten. Dividirt man aber die ganze Menge des in 100 Th. enthaltenen Wasserstoffs durch 0,4, so erhält man 9 d. h. 9 Doppel-Atome. Da eins davon als Wasser enthalten seyn muſs, so bleiben für jedes Atom Säure 8 einfache Atome Wasserstoff. Das Salz war also nach der Formel $KO + 2\,C_6H_8O_7 + H_2O$ zusammengesetzt.

Und es enthält in 100 Th.

	gefunden	berechnet
Kali	18,660	18,91
Kohlenstoff	28,520	29,44
Wasserstoff	3,206	3,20
Wasser	3,567	3,60
Sauerstoff	46,047	44,85
	100,000	100,000

Die Analyse des Kalisalzes wurde mit einer neu bereiteten Portion Salzes noch einmal im Sauerstoffgase wiederholt und zwar mit gleichem Erfolge, indem auch dieses Mal nicht alle Kohle verbrannt werden konnte.

1,6 Th. Salzes gaben 1,513 Kohlensäure und 0,519 Wasser,

aber 1,513 Kohlensäure = 0,418359 Kohlenstoff
dazu noch aus dem kohlensauren Kali 0,038987

0,457346 oder 28,58 %

0,519 = 0,057667 Wasserstoff oder . . . . . . 3,604 %

$$\text{aber } \frac{418359}{38987} = 10{,}72$$

Dieses Resultat stimmt also vollkommen mit dem ersten überein und zeigt, daſs man bei wiederholter Bereitung leicht immer dasselbe Salz erhalten könne.

Die wasserfreie Säure war aber noch nicht analysirt worden und obgleich kein Zweifel mehr darüber obwalten konnte, daſs sie $C_6\,H_8\,O_7$ sey, so stellte ich noch folgenden Versuch an. Das saure Kalisalz wurde mit einem Ueberschuſs von gelbem Bleioxyd gekocht. Das erhaltene Salz wurde dann ausgewaschen und auf den Gehalt an Säure geprüft. 100 Th. gaben 76,16 Bleioxyd und 23,84 Säure.

2,73^{gm} Salz, welche 0,6508 Säure enthielten, gaben 0,876 Kohlensäure und 0,247 Wasser, dieſs gibt aber:

		Atome.	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	458,64	6	37,94	37,21
Wasserstoff	49,92	8	4,13	4,21
Sauerstoff	700,00	7	57,93	58,58
1 At. =	1208,56		100,000	100,000

Die Zuckersäure hat also dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomen-Gewicht als die wasserfreie Schleimsäure, mit der sie also wahrscheinlich isomerisch ist. Man weiſs aber, daſs die Schleimsäure, wie man sie gewöhnlich erhält,

$C_6 H_{10} O_8$ ist. Es stellt sich also von selbst die Frage, ob die Zuckersäure nicht erst aus der Schleimsäure entstanden sey, zumal da Auflösungen der Schleimsäure durch Abdampfen eine veränderte und sehr auflösliche Säure geben. Es ist aber aus Hrn. Malaguti's Arbeit *) bekannt, daſs die Schleimsäure bei dieser Umwandlung kein Wasser abgibt, und dieselbe Zusammensetzung und Sättigungscapacität behält, übereinstimmend mit früheren Versuchen von Berzelius.

Nun ist aber Gummi = $C_{12} H_{22} O_{11}$

— — wasserfreier Rohrzucker = $C_{12} H_{20} O_{10}$

Durch Einwirk. d. Salpetersäure auf Gummi entsteht $C_6 H_{10} O_8$

— — — — auf Zucker — $C_6 H_8 O_7$

Das heiſst, die beiden ursprünglichen Stoffe unterscheiden sich von einander eben so, wie die beiden Producte der Einwirkung von Salpetersäure durch ein Atom Wasser. Nun ist es aber Hrn. Fremy gelungen, durch Aetherification und durch Bildung eines wasserfreien Silbersalzes der Schleimsäure ein Atom Wasser zu entziehen, und dieſs Resultat ist von den Herrn Liebig und Pelouze bestätigt worden. **)

Es zeigt also dieser Fall auf das augenscheinlichste, daſs *organische Verbindungen das Wasser als solches, in einem Zustande enthalten können, der verschieden und noch inniger verbunden ist, als der des salinischen Wassers.* Vielleicht ist die Zeit nicht mehr weit, wo man mit diesem Zustande des Wassers mehr vertraut, es nach Belieben wird entziehen können, und so Gummi in Rohrzucker umwandeln. ***)

*) Ann. der Pharm. XV. p. 179.

**) Ann. der Pharm. XIX. p. 258.

***) Herr Dr. Thaulow hat sich in dem hiesigen Laboratorium mit einer Untersuchung der Zuckersäure und ihrer Salze beschäftigt, seine Resultate, welche sehr nahe mit denen des Hrn. Hess übereinstimmen, sollen im nächsten Hefte mitgetheilt werden. J. L.

Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung der organischen Basen;

von *V. Regnault.*

Die organischen Basen wurden von mehreren ausgezeichneten Chemikern untersucht und ihre Zusammensetzung wurde vorzüglich in neuester Zeit von den Hrn. Pelletier, Dumas und Liebig untersucht. Liebig gelangte zu dem merkwürdigen Resultate, daſs alle organischen Basen in einem Atom Basis 2 Atome Stickstoff enthielten, daſs ihre Sättigungscapacität folglich dieselbe ist, als wenn der Stickstoff im Zustand von Ammoniak darin vorhanden wäre, in Verbindung mit einer Substanz, die in nichts dessen Basicität neutralisire. Dieses Gesetz, welches die Zusammensetzung der vegetabilischen Basen regulirt, wurde durch eine groſse Zahl von Analysen festgestellt und von den Chemikern allgemein angenommen. Wenn man indessen mit Aufmerksamkeit die Reihe der Salze untersucht, welche diese Basen mit Säuren bilden, so bemerkt man ziemlich sonderbare Anomalien. So würden z. B. das schwefelsaure Chinin und Cinchonin, durch Auflösung dieser Basen in einem geringen Ueberschuſs von Schwefelsäure und Krystallisiren erhalten, basische Salze seyn so gut als die Salze, die man durch Auflösung in Chlorsäure und Jodsäure erhält. Die chlorwasserstoffsauren Salze des Strychnins und Brucins, erhalten durch Behandlung dieser Basen mit einem Ueberschuſs von Säure oder durch doppelte Zersetzung, würden nach den Analysen von Pelletier anderthalb basische Salze seyn; die chlorwasserstoffsauren Salze des Chinins und Cinchonins, erhalten durch Auflösung dieser Basen in überschüssiger Salzsäure und Krystallisation würden zweifach basische Salze sein.

Diese Anomalien schienen mir auffallend genug, um mich zu bestimmen, neue Untersuchungen über die Zusammensezzung der organischen Salzbasen zu unternehmen. In dem Falle, wo diese Anomalien sich bestätigen würden, schien es mir nicht unmöglich, dafs sie einem tieferen Studium unterworfen, zu einer genauen Kenntnifs über die intime Zusammensetzungsart dieser interessanten Körperklasse führen könnten.

Ich theile diese Abhandlung in 3 Abtheilungen, in der ersten werde ich mich mit der Zusammensetzung der hauptsächlichsten vegetabilischen Salzbasen beschäftigen; in der zweiten werde ich das in den Salzen, welche diese Basen mit Sauerstoff-Säuren bilden, enthaltene Wasser untersuchen; ob die vegetabilische Salzbasen sich, nach Art der basischen Oxyde des Mineralreichs, mit den Sauerstoffsäuren verbinden und wasserfreie Salze bilden können, oder ob sie, wie das Ammoniak, hierzu Wasser nöthig haben und ob sie Salze bilden, die nach dem Trocknen immer ein zu ihrer Constitution nothwendiges Atom Wasser zurückhalten. In der dritten Abtheilung endlich werde ich die Reactionen studiren, welche einige Substanzen auf die Alkaloide ausüben, namentlich die Wirkung der Haloide, des Chlors, Broms und Jods.

Erste Abtheilung.

Analyse der vegetabilischen Salzbasen.

Chinin.

Allgemein gibt man dem Chinin folgende Zusammensezzung:

24 At.	Wasserstoff	149,7	7,25
20 —	Kohlenstoff	1528,8	74,39
2 —	Stickstoff	177,0	8,62
2 —	Sauerstoff	200,0	9,74
		2055,5	100,00

Liebigs Analysen stimmen aber mit dieser Formel ziemlich schlecht überein; dieser berühmte Chemiker fand in der That in 3 Analysen die nachstehenden Resultate:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	7,72	7,50	7,50
Kohlenstoff	75,32	75,44	75,78

Durch Sättigen des Chinins mit Chlorwasserstoffsäuregas fand Liebig sein Atomgewicht = 1900; die Analyse des schwefelsauren Chinins gab ihm die Zahl 4300, Liebig betrachtet dieses Salz aber als ein zweifach basisches, wonach das Atomgewicht des Chinins = 2150 wäre.

Das Chinin, mit welchem ich arbeitete, wurde aus durch mehrere Krystallisationen gereinigtem schwefelsaurem Chinin dargestellt.

I. 0,965 lufttrockenes Chinin bis zum Schmelzen erhitzt, verloren 0,137 Wasser = 14,19 Procent.

II. 1,375 Chinin, das mehrere Tage trockener Luft ausgesetzt war, verloren bei 130° 0,185 Wasser = 13,46 Procent.

0,335 trockenes Chinin gaben 0,209 Wasser und 0,822 Kohlensäure.

0,320 lieferten 22,74 C. C. feuchtes Stickgas bei 8° und 0,766 M. Druck; hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	7,65
Kohlenstoff	74,89
Stickstoff	8,55
Sauerstoff	8,91
	100,00

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität des Chinins befolgte ich zuerst das Verfahren von Liebig, welches in der Sättigung eines bekannten Gewichts der Base mit Chlorwasserstoffsäuregas und Bestimmung der Gewichtszunahme besteht,

aber ich konnte durch dieses Mittel nicht zu constanten Zahlen gelangen. Das Chinin absorbirt eine sehr beträchtliche Menge Säure, und wenn man dann die Materie einem trockenen Luftstrom bei einer nach und nach wachsenden Temperatur aussetzt, so entzieht man ihr fortwährend Säure, und wenn die Verluste nicht mehr merklich seyn sollen, ist man genöthigt, die Temperatur sehr hoch zu treiben. 0,751 trokkenes mit Chlorwasserstoffsäure gesättigtes und eine Stunde lang einer nach und nach auf 145° steigenden Temperatur ausgesetzt, hielten 0,145 Chlorwasserstoffsäure zurück. Betrachtet man diese Verbindung als das neutrale Salz und leitet man daraus das Atomgewicht der Base ab, so findet man die Zahl 2357. Man leitete nun von neuem Chlorwasserstoffsäure-Gas zu und erhielt die Temperatur auf 160°; die zurückgehaltene Säure betrug 0,141, was für das Aequivalent der Base die Zahl 2424 gibt. Einige Grade darüber fing die Materie an gelb zu werden. In Wasser aufgenommen, erhielt man eine sehr stark saure Auflösung, die beim Abdampfen eine gummiartige Masse ohne krystallinisches Ansehen lieferte. Es schien mir sehr wenig wahrscheinlich, dafs diese Materie das neutrale Salz war. Die Hoffnung aufgebend, nach diesem Verfahren das wahre Aequivalent des Chinins zu erhalten, nahm ich meine Zuflucht zu der Analyse des auf nassem Wege bereiteten chlorwasserstoffsauren Chinins. Man erhält dieses Salz leicht durch Auflösen des Chinins in der Wärme in einem schwachen Ueberschufs verdünnter Chlorwasserstoffsäure; beim Erkalten setzt die Flüssigkeit das Salz in langen seidenartigen Nadeln ab.

1,107 lufttrocknes krystallisirtes salzsaures Chinin wurden bei 140° einem trockenen Luftstrom ausgesetzt, bis sich das Gewicht nicht mehr verminderte; es verlor 0,078 Wasser = 7,05 Proc.

I. 1,029 trocknes Salz lieferten 0,305 geschmolzenes

Chlorsilber oder 0,0977 Salzsäure, was das Atomgewicht 4338 gibt.

II. 0,801 bei 130° getrocknetes Salz lieferten 0,303 Chlorsilber, entsprechend 0,07686 Salzsäure, wornach das Aequivalent 4287 beträgt.

I. 0,385 trockenes Salz gaben 0,250 Wasser und 0,934 Kohlensäure.

II. 0,3848 trockenes Salz gaben 0,246 Wasser und 0,937 Kohlensäure.

0,504 gaben 34 C. C. Stickgas bei 12° und 0,757 M. Druck. Hiernach erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	7,21	7,10
Kohlenstoff	67,08	67,33
Stickstoff	8,02	8,02
Sauerstoff	8,46	8,22
Chlor	9,23	9,33
	100,00	100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel:

52 At.	Wasserstoff	324,5	6,98
41 —	Kohlenstoff	3133,9	67,33
4 —	Stickstoff	354,0	7,61
4 —	Sauerstoff	400,0	8,58
2 —	Chlor	442,6	9,50
	trockenes Salz	4655,0	100,00
	3 At. Wasser	337,5	6,61
	krystall. Salz	4992,5	

Die Zusammensetzung des Chinins würde alsdann seyn:

50 At.	Wasserstoff	312,0	7,43
41 —	Kohlenstoff	3133,9	74,62
4 —	Stickstoff	354,0	8,43
4 —	Sauerstoff	400,0	9,52
1 Atom trocknes Chinin		4199,9	100,00.
6 Atome Wasser		675,0	13,83
1 At. wasserhaltig. Chinin		4874,9	

Diese theoretische Zusammensetzung stimmt mit der, welche wir durch die directe Analyse gefunden haben, überein.

Cinchonin.

Die für das *Cinchonin*, nach der Analyse von Liebig, angenommene theoretische Zusammensetzung ist die folgende:

22 At.	Wasserstoff	137,3	7,06
20 —	Kohlenstoff	1528,8	78,67
2 —	Stickstoff	177,0	9,11
1 —	Sauerstoff	100,0	5,16
		1943,1	100,00.

Durch die Sättigung der Base mit Salzsäuregas fand Liebig für das Atomgewicht die Zahl 2005,1.

Das von mir analysirte Cinchonin war vollkommen weiſs und regelmäſsig krystallisirt; beim Trocknen verlor es kein Wasser, es ist diese Base also wasserfrei.

I. 0,336 gaben 0,234 Wasser und 0,947 Kohlensäure.

II. 0,3397 gaben 0,236 Wasser und 0,961 Kohlensäure.

I. 0,475 gaben 37 C. C. Stickgas bei 11° und 0,766 M. Druck.

II. 0,522 gaben 43,1 C. C. Stickgas bei 13° und 0,752 M. Druck.

Hieraus erhält man:

Wasserstoff	7,73	7,71
Kohlenstoff	77,93	78,22
Stickstoff	9,28	9,68
Sauerstoff	5,06	4,39
	100,00	100,00

0,885 Cinchonin wurden mit Salzsäuregas *gesättigt* und dann in einem trockenen Luftstrom einer bis 165° steigenden Temperatur ausgesetzt, bis keine Gewichtsverminderung mehr Statt fand. Die Materie hatte 0,200 Salzsäure zurückgehalten. Nimmt man es als neutrales Salz an, so findet man für das Atomgewicht des Cinchonins die Zahl 2013,8, was vollkommen mit dem von Liebig gefundenen übereinstimmt. Wenn man aber die Materie in Wasser aufnimmt, so erhält man eine ausserordentlich saure Auflösung, die nicht krystallisirt und die beim Verdampfen zu einer gummiartigen Masse wurde.

Es schien mir wenig wahrscheinlich, daſs diese Verbindung das neutrale Salz war und ich suchte das Aequivalent des Cinchonins, wie das des Chinins, durch die Analyse eines krystallisirten auf nassem Wege dargestellten Salzes, zu bestimmen. Ich wählte hierzu das hydriodsaure Cinchonin, das wenig löslich und viel leichter krystallisirbar ist, als das salzsaure.

1,199 krystallisirtes hydriodsaures Cinchonin wurden bei 140° getrocknet. Das Salz schmolz und verlor 0,052 Wasser = 4,34 Procent. 1,147 trockenes Salz gaben 0,646 Jodsilber, woraus 0,3344 Hydriodsäure, was für das Aequivalent des Cinchonins die Zahl 3866 gibt, d. h. fast das Doppelte von dem, was durch die directe Sättigung mittelst Salzsäuregas erhalten wurde.

Hiernach nehme ich für das Cinchonin nachstehende Formel an:

48	At.	Wasserstoff	299,5	7,66
40	—	Kohlenstoff	3057,6	78,18
4	—	Stickstoff	354,0	9,05
2	—	Sauerstoff	200,0	5,11
			3911,1	100,00

und das krystallisirte hydriodsaure Cinchonin würde bestehen aus:

1 At.	Hydriodsäure	1590,8	
1 —	Cinchonin	3911,2	
1 At.	trockenes Salz	5502,0	
	2 At. Wasser	225,0	3,94
		5727,0	

Wir werden später sehen, daſs diese Zusammensetzung des Cinchonins sich durch die Analyse des schwefelsauren Salzes bestätigt findet.

Strychnin.

Liebig fand für das Strychnin folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	6,70
Kohlenstoff	76,43
Stickstoff	5,81
Sauerstoff	11,06
	100,00

woraus er die Formel ableitet:

32	At.	Wasserstoff	199,7	6,72
30	—	Kohlenstoff	2293,1	77,16
2	—	Stickstoff	177,0	5,95
3	—	Sauerstoff	300,0	10,11
			2969,8	100,00

Durch Sättigen mit Salzsäuregas fand er für das Atomgewicht die Zahl 3034, was sehr gut mit der vorstehenden theoretischen Zusammensetzung übereinstimmt.

Das Strychnin, welches zu meinen Versuchen diente, war vollkommen weiſs und sehr deutlich in Octaedern krystallisirt.

Ich suchte zuerst seine Sättigungscapacität durch die Verbindung der trockenen Base mit Salzsäuregas zu bestätigen; aber ich fand, daſs das Strychnin ebenso wie die beiden vorhergehenden Basen eine beträchtlichere Quantität Gas absorbirte, als zur Sättigung erforderlich war, und daſs man die Substanz lange Zeit einer erhöhten Temperatur aussetzen müsse, um diesen Ueberschuſs an Säure zu verjagen.

0,675 Strychnin, bei 150° mit Salzsäuregas gesättigt, hielten 0,072 Säure zurück, was für das Aequivalent des Strychnins 4267 gibt. Das bei diesem Versuch erhaltene salzsaure Salz wurde mit ein wenig schwacher Salzsäure befeuchtet, zur Trockene verdampft und bei 130° getrocknet.

0,685 dieses Salzes gaben eine vollkommen neutrale Auflösung; man erhielt 0,257 Chlorsilber, woraus 0,065 Salzsäure, und als Atomgewicht 4326, was mit dem vorhergehenden übereinstimmt.

I. 0,3465 lieferten 0,214 Wasser und 0,949 Kohlensäure.
II. 0,362 — 0,218 — — 0,995 —

Bei dieser Analyse wendete ich chlorsaures Kali an, um einer vollkommenen Verbrennung sicher zu seyn.

III. 0,3435 gaben 0,213 Wasser und 0,940 Kohlensäure.
I. 0,661 gaben 48 C. C. Stickgas bei 15° u. 0,749 M. Druck.
II. 0,461 gaben 33 C. C. Stickgas bei 14° u. 0,760 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,86	6,69	6,89
Kohlenstoff	75,73	76,00	75,67
Stickstoff	8,43	8,46	
Sauerstoff	8,98	8,85	
	100,00	100,00	

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit nachstehender theoretischen Zusammensetzung überein.

46	At.	Wasserstoff	287,0	6,63
43	—	Kohlenstoff	3286,8	75,94
4	—	Stickstoff	354,0	8,18
4	—	Sauerstoff	400,0	9,25
			4327,8	100,00

was gleichfalls mit der obengefundenen Sättigungscapacität harmonirt.

Diese Zusammensetzung entfernt sich beträchtlich von der von Liebig gefundenen, wenigstens für den Stickstoff. Ich suchte sie durch die Analyse des direct bereiteten salzsauren Strychnins zu bestätigen. Hierzu löste ich in mit Salzsäure angesäuertem heissen Wasser eine gewisse Quantität von Strychnin. Die Flüssigkeit gestand beim Erkalten zu einer aus einer Menge kleiner seidenartigen Nadeln bestehenden Masse. Sie wurde gepresst, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und bei 130° getrocknet.

0,983 trockenes salzsaures Strychnin gaben 0,390 Chlorsilber, woraus 0,09386 Salzsäure und als Aequivalent der Base die Zahl 4311,6.

0,3635 gaben 0,221 Wasser und 0,904 Kohlensäure.

0,602 gaben 38,1 C. C. Stickgas b. 13,5° u. 0,7495 M. Druck.

Hieraus erhält man:

Wasserstoff	6,75
Kohlenstoff	68,77
Stickstoff	7,39

Diese Zusammensetzung stimmt mit der nach der vorhergehenden Formel berechneten überein. Sie gibt in der That:

48	At.	Wasserstoff	299,5	6,27
43	—	Kohlenstoff	3286,8	68,72
4	—	Stickstoff	354,0	7,40
4	—	Sauerstoff	400,0	
2	—	Chlor	442,6	
			4782,9.	

Pelletier gibt in seiner Abhandlung *) über die Wirkung des Jods auf die organischen Basen eine Analyse des hydriodsauren Strychnins, das er als ein anderthalb basisches Salz betrachtet, und die mit vorstehenden Resultaten in Einklang steht.

1,139 hydriodsaures Strychnin gaben ihm 0,552 Jodsilber. Betrachtet man dieses Hydriodat als ein neutrales Salz, so findet man als Aequivalent der Base die Zahl 4457, was mit den von uns oben gefundenen ziemlich übereinstimmt.

0,510 gaben 1,030 Kohlensäure = 55,83 Kohlenstoff.

Nach obiger Formel erhält man durch Berechnung Kohlenstoff = 55,53.

Brucin.

Nach den Analysen von **Liebig** hat das Brucin folgende Zusammensetzung:

					berechnet	gefunden
36	At.	Wasserstoff	224,6	—	6,50	6,66
32	—	Kohlenstoff	2446,1	—	70,96	70,88
2	—	Stickstoff	177,0	—	5,14	5,07
6	—	Sauerstoff	600,0	—	17,40	17,39
			3447,7	—	100,00	100,00

Durch Sättigen mit salzsaurem Gas fand **Liebig** für das Atomgewicht des Brucins die Zahl 3485,2, was vorstehende Zusammensetzung verificirt. Meine Analysen dieser Substanz führten mich indeſs zu einer ganz verschiedenen Zusammensetzung. Das dazu verwendete Brucin schien sehr rein;

1,151 krystallisirtes Brucin wurden in einem trockenen Luftstrom nach und nach bis 130° erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Die Materie war theilweise geschmolzen. Verlust 0,199 = 18,41 Procent.

I. 0,325 trocknes Brucin gaben 0,195 Wasser und 0,835 Kohlensäure.

---

*) Annal. d. Pharm. B. XXII. S. 120.

II. 0,313 trocknes Brucin gaben 0,194 Wasser und 0,802 Kohlensäure.

I. 0,472 gaben 28 C. C. Stickgas bei 11,2° und 0,753 M. Druck.

II. 0,449 gaben 26,5 C. C. Stickgas bei 13° und 0,768 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	6,67	6,88
Kohlenstoff	70,60	70,85
Stickstoff	7,05	7,09
Sauerstoff	15,68	15,18
	100,00	100,00

Diese Zahlen führen zu nachstehender theoretischen Zusammensetzung:

54	At.	Wasserstoff	337,0	6,53
48	—	Kohlenstoff	3669,1	71,10
4	—	Stickstoff	354,0	6,86
8	—	Sauerstoff	800,0	15,51
			5160,1	100,00
10	At.	Wasser	1124,8	17,89
1 At. wasserhalt. Brucin			6284,9.	

Zur Bestätigung dieser Zusammensetzung suchte ich das Aequivalent des Brucins durch Sättigen der Base mit salzsaurem Gas und dann durch die directe Analyse des auf nassem Wege bereiteten salzsauren Brucins.

0,925 mit salzsaurem Gas bei 130° gesättigtes Brucin absorbirten 0,086, woraus man als Aequivalent der Base die Zahl 5038 erhält. Das gebildete salzsaure Salz wurde in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen; man erhielt 0,338 Chlorsilber, entsprechend 0,08574 Salzsäure, was als Aequivalent 5053 gibt. Diese zweite Bestimmung zeigt, daſs das zur Sättigung verwendete Brucin ganz wasserfrei war.

Ich bereitete das salzsaure Brucin durch Auflösen des Bru-

cins in der Wärme in sehr verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten setzte sich das Salz in kleinen krystallinischen Büscheln ab.

0,768 gaben 0,242 Chlorsilber, entsprechend 0,0614 Salzsäure. Dies gibt als Atomgewicht 5,237.

I. 0,365 trockenes salzsaures Brucin gaben 0,226 Wasser uud 0,855 Kohlensäure.

II. 0,3855 gaben 0,234 Wasser und 0,903 Kohlensäure.

0,532 gaben 29,3 C. C. Stickgas bei 13° u. 0,760 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	6,88	6,74
Kohlenstoff	64,77	64,78
Stickstoff	6,54	

Diese Resultate stimmen gut mit den nach der vorhergehenden Formel berechneten Zahlen. Diese letztere gibt in der That:

58	At.	Wasserstoff	361,9	6,44
48	—	Kohlenstoff	3669,1	65,19
4	—	Stickstoff	354,0	6,29
8	—	Sauerstoff	800,0	
2	—	Chlor	442,6	
			5627,6	

Endlich stimmt die vorhergehende Formel sehr gut mit einer von Herrn Pelletier gemachten Analyse des hydriodsauren Brucins.

1,027 hydriodsaures Brucin gaben ihm 0,448 Jodsilber, wornach das Aequivalent des Brucins 5130 ist, eine mit der durch die Formel gegebene, fast identische Zahl.

0,500 gaben ihm 0,983 Kohlensäure, entsprechend 54,36 Proc. Kohlenstoff; nach der Berechnung müſste man 54,25 Kohlenstoff haben.

Wir werden später sehen, daſs die Analysen des schwefelsauren und salpetersauren Brucins zu der nemlichen Zusammensetzung führen.

Morphin.

Die für das Morphin angenommene Formel ist folgende:

36	At.	Wasserstoff	224,6	6,24
34	—	Kohlenstoff	2599,0	72,20
2	—	Stickstoff	177,0	4,92
6	—	Sauerstoff	600,0	16,66
			3600,6	100,00

Durch Sättigen mit Salzsäuregas fand Liebig für das Aequivalent des Morphins die Zahl 3613, was sehr gut mit vorstehender Formel übereinstimmt.

I. 0,746 krystallisirtes Morphin wurde bei 130° getrocknet, sie verloren 0,049 Wasser = 6,57 Proc.

II. 0,941 verloren 0,059 Wasser = 6,20 Proc.

I. 0,332 trockenes Morphin gaben 0,205 Wasser und 0,875 Kohlensäure.

II. 0,341 trockenes Morphin gaben 0,210 Wasser und 0,893 Kohlensäure.

0,598 gaben 24¾ C. C. Stickgas bei 8° u. 0,740 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	6,86	6,84
Kohlenstoff	72,87	72,41
Stickstoff	5,01	5,01
Sauerstoff	15,26	15,74
	100,00	100,00

Diese Analysen führen zu der Formel:

40	At.	Wasserstoff	249,6	6,74
35	—	Kohlenstoff	2675,4	72,28
2	—	Stickstoff	177,4	4,80
6	—	Sauerstoff	600,0	16,18
1	At.	wasserfreies Morphin	3702,0	100,00
		2 At. Wasser	225,0	
1	At.	krystall. Morphin	3927,0.	

Hiermit stimmen übrigens auch Liebigs Analysen über-

ein. Letzterer untersuchte zwei Proben von Morphin, die ihm nachstehende Resultate gaben:

	Morphin v. Wittstock. I.	II.	v. Merck. III.
Wasserstoff	6,73	6,78	6,34
Kohlenstoff	72,34	72,38	

Die Aequivalentenzahl des Morphins wäre alsdann 3702 statt 3600. Wir werden sehen, daſs die vorhergehende Formel sehr gut mit der Analyse des salzsauren Morphins übereinstimmt.

Das von mir analysirte salzsaure Salz war in sehr weiſsen, seidenartigen Fasern krystallisirt. 0,998 verloren bei 130° 0,142 Wasser = 14,23 Proc. Die dann auf 160° erhitzte Materie erlitt keinen gröſseren Gewichtsverlust.

I. 0,856 trockenes Salz gaben 0,372 Chlorsilber, entsprechend 0,0944 Salzsäure. Dies gibt als Atomgewicht 3671.

II. 0,952 gaben 0,411 Chlorsilber = 0,1043 Salzsäure. Dies gibt als Atomgewicht 3699.

0,398 gaben 0,230 Wasser und 0,926 Kohlensäure.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	6,42	
Kohlenstoff	64,33	
Chlor	10,72	10,65

Die Formel $H_{40}\ C_{35}\ N_2\ O_6 + H_2\ Cl_2$ gibt:

42	At.	Wasserstoff	262,0	6,30
35	—	Kohlenstoff	2675,4	64,36
2	—	Stickstoff	177,0	4,26
6	—	Sauerstoff	600,0	14,44
2	—	Chlor	442,6	10,64
1	—	trockenes Salz	4157,0	100,00
6	—	Wasser	675,0	13,98
1	—	krystallis. Salz	4832,0	

Ich suchte gleichfalls das Aequivalent des Morphins durch

Sättigen mit salzsaurem Gas zu bestimmen. 0,882 trockenes Morphin absorbirten 0,111 Salzsäure, bei 140°. Hieraus erhält man das Aequivalent 3616, was besser mit der von Liebig angenommenen Formel übereinstimmt. Das von diesem Versuch herrührende salzsaure Salz wurde in etwas destillirtem Wasser aufgenommen, verdampft, und bei 130° getrocknet.

0,918 trockenes Salz gaben 0,397 Chlorsilber, wobei die gröſste Vorsicht genommen wurde, um kein Chlorür zu verlieren. Man erhält hieraus 0,1007 Salzsäure, was das Aequivalent 3693,7 gibt, das mit der von uns angenommenen Formel zusammenfällt.

Codein.

Das Codein wurde von Robiquet und von Couërbe analysirt. Beide Chemiker fanden darin:

	Robiqnet.	Couërbe.
Wasserstoff	7,585	7,148
Kohlenstoff	71,339	72,846
Stickstoff	5,353	5,231
Sauerstoff	15,723	14,775
	100,000	100,000

Die am besten mit diesen Analysen übereinstimmende Formel ist die folgende:

39	At.	Wasserstoff	243,4	7,23
32	—	Kohlenstoff	2446,1	72,66
2	—	Stickstoff	177,0	5,26
5	—	Sauerstoff	500,0	14,85
			3366,5	100,00

Aber diese Formel harmonirt keineswegs mit der von Robiquet bestimmten Sättigungscapacität. Dieser geschickte Chemiker fand, daſs 1 Gr. Salzsäure 7,83 Gr. Codein sättige, was als Atomgewicht die Zahl 3566,9 gibt.

Das von mir analysirte Codein war sehr weiſs und deutlich krystallisirt.

In der Wärme gibt das Codein kein Wasser ab, man kann es selbst schmelzen ohne Gewichtsverlust. Robiquet hatte gefunden, daſs das krystallisirte Codein 6,5 Proc. Wasser verliert; er hat aber wahrscheinlich mit aus einer wässerigen Auflösung krystallisirtem Codein gearbeitet, während das von mir untersuchte sich aus einer ätherischen Auflösung abgesetzt hatte.

Das Codein ist sehr schwer durch Kupferoxyd zu verbrennen, in einer ersten Analyse erhielt ich Zahlen, die sich den von Robiquet erhaltenen, näherten; ich erkannte aber sogleich, daſs die Verbrennung unvollkommen war und daſs sich an den Theilen der Röhre, die nicht mit Kupferoxyd in Berührung waren, Kohlenstoff abgesetzt hatte. Um eine vollkommene Verbrennung zu erhalten, muſste ich an das Ende der Röhre eine gewisse Quantität chlorsaures Kali bringen.

I. 0,295 gaben 0,191 Wasser und 0,793 Kohlensäure.
II. 0,301 — 0,196 — — 0,805 —
0,418 gaben $16\frac{3}{4}$ C. C. Stickgas bei 10° und 0,76 M. Druck.
Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	7,19	7,23
Kohlenstoff	74,32	73,94
Stickstoff	4,89	4,89
Sauerstoff	13,60	13,94
	100,00	100,00

Diese Zahlen führen zu folgender theoretischen Zusammensetzung:

40 At.	Wasserstoff	249,6	6,93
35 —	Kohlenstoff	2675,3	74,27
2 —	Stickstoff	177,0	4,92
5 —	Sauerstoff	500,0	13,88
		3601,9	100,00

0,655 mit trockenem salzsaurem Gas behandelt, und dann bei einer Temperatur von 120° in einem trockenen Luftstrom erhalten, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat, absorbirten 0,0825 Säure. Die Materie löste sich ohne Rückstand im Wasser auf; die Auflösung war farblos, vollkommen neutral gegen Reactionspapiere. Das Aequivalent des Codeins beträgt hiernach 3613,2, was so gut als man es erwarten kann, mit dem Berechneten übereinstimmt.

Es ist bemerkenswerth, daſs das Codein sich von dem Morphin nur durch 1 Atom Sauerstoff unterscheidet, das es weniger als diese letztere Base enthält.

Narcotin.

Für das Narcotin nimmt man allgemein die folgende Zusammensetzung an:

40	At. Wasserstoff	249,59	5,32
40	— Kohlenstoff	3057,40	65,27
2	— Stickstoff	177,04	3,78
12	— Sauerstoff	1200,00	25,63
		4684,03	100,00

Sie wurde durch die Analysen von Pelletier und von Liebig ermittelt. Sie erhielten:

	Pelletier.	Liebig.
Wasserstoff	5,45	5,50
Kohlenstoff	65,16	65,00
Stickstoff	4,31	2,51
Sauerstoff	25,08	26,99
	100,00	100,00

Liebig fand durch Sättigen des Narcotins mit salzsaurem Gas für sein Aequivalent die Zahl 4799.

Vorstehende Analysen differiren beträchtlich unter sich und von der theoretischen Zusammensetzung durch die Stickstoffmenge. Ich glaubte, daſs zur Feststellung der Zusam-

mensetzung des Narcotins neue Analysen nöthig wären. Das von mir analysirte Narcotin war sehr weiſs und regelmäſsig krystallisirt. Es gab bei 130° kein Wasser ab.

I. 0,337 gaben 0,181 Wasser und 0,791 Kohlensäure.

II. 0,334 — 0,180 — — 0,790 —

0,510 gaben 15 C. C. Stickgas bei 12° und 0,743 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	5,96	5,99
Kohlenstoff	64,91	65,30
Stickstoff	3,46	3,46
Sauerstoff	25,67	25,25
	100,00	100,00

Das Narcotin kann eine groſse Menge salzsaures Gas absorbiren, wovon es einen Theil bei 100° abgibt. Man muſs bei der Bestimmung der Sättigungscapacität dieser organischen Base auf diesen Umstand Rücksicht nehmen.

I. 1,084 wurden mit salzsaurem Gas behandelt, und dann 24 Stunden lang über Aetzkali in den leeren Raum gebracht; nach dieser Zeit hatten sie 0,148 Säure zurückgehalten. Dieselbe Materie verlor in einem trockenen Luftstrome bei 100° eine gewisse Menge Säure. Als kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war, hatte die Materie 0,096 Salzsäure zurückgehalten. Sie gab mit Wasser eine vollkommen klare Auflösung von stark saurer Reaction, wie alle Narcotinsalze. Betrachtet man diese Materie als das neutrale Salz, so erhält man für das Aequivalent des Narcotins die Zahl 5139.

II. 1,076 auf gleiche Weise behandelt, hielten 0,0955 Säure zurück. Bei 115° erlitt die Materie keinen gröſseren Gewichtsverlust. Aus diesem zweiten Versuch erhält man die Zahl 5127,6.

III. 1,064 wurden nach dem Sättigen mit salzsaurem Gas bis 130° erhitzt; die Materie schmolz, färbte sich, was eine

beginnende Zersetzung anzeigte. Sie hatte 0,092 Säure zurückgehalten, wornach das Atomgewicht 5253 beträgt.

Wir nehmen die beiden ersten Zahlen an, die auſserdem vollkommen gut mit einer von Robiquet ausgeführten Analyse des aus Alkohol krystallisirten salzsauren Narcotins übereinstimmt. Dieser Chemiker fand die Verhältniſszahl des Narcotins = 5100,3.

Diese Untersuchungen leiten uns, für das Narcotin folgende Zusammensetzung anzunehmen:

46	At. Wasserstoff	287,0	5,60
44	— Kohlenstoff	3363,4	65,60
2	— Stickstoff	177,0	3,45
13	— Sauerstoff	1300,0	25,35
		5127,4	100,00

Die vorstehenden Analysen zeigen, daſs das Gesetz der Zusammensetzung, das Liebig bei den organischen Basen zu beobachten glaubte, und das seitdem von allen Chemikern angenommen wurde, nicht allgemein gültig ist. Diese Basen enthalten nicht immer 2 Atome Stickstoff, eine groſse Zahl davon enthalten 4 Atome. Ihre Sättigungscapacität ist folglich nicht dieselbe, als wenn der Stickstoff als Ammoniak darin vorhanden wäre. Wenn man in den vegetabilischen Salzbasen fertig gebildetes Ammoniak annehmen wollte, was mir nach der Gesammtheit ihrer Reactionen wenig wahrscheinlich erscheint, so könnte in den Basen mit 2 Atomen Stickstoff, das Ammoniak durch die damit verbundene Materie nicht gesättigt seyn, während in den Basen mit 4 Atomen Stickstoff die Hälfte des Ammoniaks neutralisirt seyn würde. Es ist bemerkenswerth, daſs die aus dem Opium dargestellten organischen Salzbasen alle 2 Atome Stickstoff enthalten, während die der China- und Strychnos-Arten vier Atome enthalten.

Das von Liebig angegebene einfache und sinnreiche Verfahren zur Bestimmung der Sättigungscapacität der organischen Basen, das in der Sättigung eines bekannten Gewichts der gut getrockneten Base mit salzsaurem Gas und Bestimmung der Gewichtszunahme besteht, kann oft zu genauen Resultaten führen, es muſs aber mit vieler Umsicht angewendet werden, da die meisten dieser Basen eine viel gröſsere Quantität Salzsäure absorbiren können, als zu ihrer Sättigung erforderlich ist. Sie geben diesen Ueberschuſs condensirter Säure im leeren Raume nicht ab, sondern nur in einer ziemlich hohen Temperatur, oft weit über 100°. Einige davon, wie das Chinin und Cinchonin, zersetzen sich selbst, bevor sie in den Zustand neutraler salzsaurer Salze zurückgeführt sind. In allen Fällen ist es räthlich, das erhaltene Atomgewicht durch die Analyse eines auf nassem Wege dargestellten neutralen Salzes zu verificiren.

Zweite Abtheilung.

Ueber das in den Salzen, der organiſchen Basen mit Sauerstoffsäuren, enthaltene Wasser.

Die bis jetzt über die Salze, welche die organischen Basen mit Sauerstoffsäuren bilden, ausgeführten Untersuchungen scheinen darzuthun, daſs diese Salze, oder wenigstens mehrere davon, im wasserfreien Zustande erhalten werden können. So verlieren nach Baup das schwefelsaure Chinin und Cinchonin bei 120° alles Krystallisationswasser und werden vollkommen wasserfrei. Dasselbe gilt nach den Analysen von Liebig für das schwefelsaure Strychnin und Morphin. Der letztere Chemiker nimmt dagegen an, daſs das getrocknete schwefelsaure Chinin noch 2 Atome Wasser zurückhält. Die Analysen von Serullas und Pelletier der chlorsauren und jodsauren Salzen scheinen anzuzeigen, daſs diese letzteren Salze beim Trocknen ihren ganzen Wassergehalt verlieren.

Wenn man die Resultate der Analysen dieser verschiedenen Chemiker ins Auge faſst, so sieht man bald, daſs sie zur Entscheidung dieser Frage unzureichend sind. So haben Serullas, Baup und Pelletier nur die in den getrockneten Salzen enthaltene Wassermenge bestimmt, und diese Bestimmung, selbst mit der ängstlichsten Sorgfalt ausgeführt, ist keiner genügenden Genauigkeit fähig, um die Gegenwart von einem Atom Wasser zu entscheiden. Neue Untersuchungen waren folglich nothwendig.

Alle Salze, die ich zu diesem Zweck analysirt habe, waren deutlich krystallisirt, gröſstentheils von mir selbst mit den sehr reinen Basen dargestellt. Diese Salze wurden in einem trockenen Luftstrom getrocknet, bei einer Temperatur die der, wobei sie sich zersetzten, nahe lag. Ich fand, daſs sie unter 120° ihr Krystallisationswasser leicht abgaben, und daſs die meisten dann auf 160 bis 180° ohne Zersetzung erhitzt werden konnten; viele schmolzen bei diesen Temperaturen ohne Veränderung.

Schwefelsaures Chinin.

1,358 krystallisirtes schwefelsaures Chinin wurde in einem trocknen Luftstrom bei einer nach und nach wachsenden Temperatur getrocknet, bis sich das Gewicht nicht mehr verminderte. Die Austrocknung war bei 120° vollkommen, die Temperatur wurde aber bis auf 140° gesteigert. Der Verlust war 0,189 Wasser = 13,99 Proc.

0,3735 trockenes Salz gaben 0,235 Wasser und 0,882 Kohlensäure.

Hieraus erhält man:

Wasserstoff	6,98
Kohlenstoff	65,29

Die Zahlen führen zu der Formel H_{50} C_{41} N_4 O_4 SO_3 + H_2 O, was gibt:

					wasserfr. Salz
52	At.	Wasserstoff	324,5	6,74	6,64
41	—	Kohlenstoff	3133,9	65,11	66,65
4	—	Stickstoff	354,0		
5	—	Sauerstoff	500,0		
1	—	Schwefelsäure	501,2		
			4813,6		
7	At.	Wasser	787,5	14,06	
			5601,1		

Liebig fand in dem bei 120° getrockneten schwefelsauren Chinin 64,98 — 65,08 Kohlenstoff, was vollkommen mit vorstehender Formel übereinstimmt.

Schwefelsaures Cinchonin.

1,645 verloren 0,082 Wasser = 4,98 Proc.

I. 0,391 gaben 0,260 Wasser und 0,953 Kohlensäure.

II. 0,394 — 0,258 — — 0,963 —

Man erhält hieraus:

	I.	II.
Wasserstoff	7,39	7,27
Kohlenstoff	67,39	67,58

Die Formel H_{48} C_{40} N_4 O_2 $SO_3 + H_2O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
50	At.	Wasserstoff	312,0	6,89	6,78
40	—	Kohlenstoff	3057,6	67,57	69,30
4	—	Stickstoff	354,0		
3	—	Sauerstoff	300,0		
1	—	Schwefelsäure	501,2		
			4524,8		
2	At.	Wasser	225,0		
			4749,8.		

Schwefelsaures Strychnin.

1,460 verloren bei 135° — 0,191 Wasser = 13,08 Proc.

I. 0,397 gaben 0,218 Wasser und 0,954 Kohlensäure.

II. 0,3792 bei 180° getrocknetes Salz gaben 0,208 Wasser und 0,909 Kohlensäure.

III. 0,394 bei 205° getrocknetes Salz gaben 0,216 Wasser und 0,941 Kohlensäure.

Man erhält hieraus:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,10	6,09	6,10
Kohlenstoff	66,45	66,28	66,04

Die Formel $H_{46}\ C_{43}\ N_4\ O_4\ SO_3 + H_2\ O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
48	At.	Wasserstoff	299,5	6,06	5,94
43	—	Kohlenstoff	3286,8	66,52	68,06
4	—	Stickstoff	354,0		
5	—	Sauerstoff	500,0		
1	—	Schwefelsäure	501,2		
			4941,5		
7	—	Wasser	787,5	13,74	
			5729.		

Schwefelsaures Brucin.

1,705 verloren bei 130° — 0,210 Wasser = 12 Proc.

1,495 gaben 0,382 schwefelsauren Baryt.

0,495 — 0,270 Wasser und 1,042 Kohlensäure.

0,588 — 31,5 C. C. Stickgas bei 12,5° u. 0,760 M. Druck.

Hieraus erhält man:

Wasserstoff	6,53
Kohlenstoff	62,77
Stickstoff	6,38
Sauerstoff	15,54
Schwefelsäure	8,78
	100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel $H_{54}\ C_{48}\ N_4\ O_8\ SO_3 + H_2\ O$.

				wasserfr. Salz.
56 At.	Wasserstoff	349,4	6,06	5,95
48 —	Kohlenstoff	3669,5	63,56	64,82
4 —	Stickstoff	354,0	6,13	
9 —	Sauerstoff	900,0	15,59	
1 —	Schwefelsäure	500,0	8,66	
		5772,5	100,00	
7 —	Wasser	787,5	11,99	
		6560.		

Schwefelsaures Morphin.

1,346 verloren bei 130° — 0,156 Wasser = 11,59 Proc.

I. 0,388 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,228 Wasser und 0,873 Kohlensäure.

II. 0,397 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,235 Wasser und 0,888 Kohlensäure.

III. 0,3925 bei 185° getrocknetes Salz gaben 0,224 Wasser und 0,883 Kohlensäure.

Man erhält hieraus:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	6,53	6,57	6,34
Kohlenstoff	62,21	61,85	62,20

Die Formel $H_{40}\ C_{35}\ N_2\ O_6\ SO_3 + H_2\ O$ gibt:

				wasserfr. Salz.
42 At.	Wasserstoff	262,0	6,07	5,93
35 —	Kohlenstoff	2675,4	61,99	63,65
2 —	Stickstoff	177,0		
7 —	Sauerstoff	700,0		
1 —	Schwefelsäure	501,2		
		4315,6		
5 —	Wasser	562,5	11,53	
		4878,1.		

Jodsaures Cinchonin.

Das jodsaure Cinchonin krystallisirt in langen seidenartigen Fasern; es verpufft heftig bei 120°. Das analysirte Salz war bei 105° in einem trockenen Luftstrom getrocknet.

I. 0,399 gaben 0,185 Wasser und 0,713 Kohlensäure.

II. 0,382 — 0,180 — — 0,690 —

Man erhält hieraus:

	I.	II.
Wasserstoff	5,15	5,24
Kohlenstoff	49,41	49,94

Die Formel H_{48} C_{40} N_4 O_2, J_2 O_5 + H_2 O gibt:

					trocknes Salz.
50	At.	Wasserstoff	372,0	5,11	5,00
40	—	Kohlenstoff	3057,6	50,10	51,06
4	—	Stickstoff	354,0		
3	—	Sauerstoff	300,0		
1	—	Jodsäure	2078,3		
			6101,9.		

Salpetersaures Strychnin.

Dieses Salz wurde durch Auflösen des Strychnins in überschüssiger Salpetersäure dargestellt. Aus der heiſsen Auflösung krystallisirte beim Erkalten das salpetersaure Strychnin in langen seidenartigen, hellgelben Nadeln.

I. 0,322 bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,174 Wasser und 0,751 Kohlensäure.

II. 0,361 gaben 0,188 Wasser und 0,833 Kohlensäure.

0,3085 gaben $25\frac{3}{4}$ C. C. Stickgas bei 5° und 0,766 M. Druck.

Man erhält hieraus:

	I.	II.
Wasserstoff	6,00	5,79
Kohlenstoff	64,49	63,80
Stickstoff	10,35	10,35
Sauerstoff	19,16	20,06
	100,00	100,00

Nach der Formel $H_{46}\ C_{48}\ N_4\ O_4,\ N_2\ O_5 + H_2\ O$ mufs man haben:

					wasserfr. Salz.
48	At.	Wasserstoff	299,5	5,85	5,73
43	—	Kohlenstoff	3286,8	64,23	65,67
6	—	Stickstoff	531,0	10,38	
10	—	Sauerstoff	1000,0	19,54	
			5117,3	100,00.	

Salpetersaures Brucin.

I. 0,925 lufttrockenes krystallisirtes salpetersaures Brucin verloren bei 130° — 0,065 Wasser, = 7,02 Proc.

II. 0,805 verloren 0,060 Wasser = 7,45 Proc.

I. 0,367 trockenes Salz gaben 0,200 Wasser und 0,816 Kohlensäure.

II. 0,381 gaben 0,208 Wasser und 0,845 Kohlensäure.

0,3645 gaben $26\frac{3}{4}$ C. C. Stickgas bei 7° und 0,754 M. Druck.

Hieraus erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff	6,05	6,07
Kohlenstoff	61,48	61,33
Stickstoff	8,92	8,92
Sauerstoff	23,55	23,68
	100,00	100,00

Die Formel $H_{54}\ C_{48}\ N_4\ O_8,\ N_2\ O_5 + H_2\ O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
56	At.	Wasserstoff	349,4	5,87	5,77
48	—	Kohlenstoff	3669,1	61,67	62,86
6	—	Stickstoff	531,0	8,92	
14	—	Sauerstoff	1400,0	23,54	
			5949,5	100,00	
4	—	Wasser	450,0	7,03	
			6399,5		

Phosphorsaures Strychnin.

Dieses Salz wurde durch Auflösen des Strychnins in heisser sehr verdünnter Phosphorsäure bereitet. Beim Erkalten setzte sich das Salz in kleinen glänzenden Schuppen ab. Es wurde bei 140° getrocknet.

0,385 gaben 0,203 Wasser und 0,845 Kohlensäure, woraus:

Wasserstoff	5,86
Kohlenstoff	69,69

Die Formel $H_{48}\ C_{43}\ N_4\ O_4,\ P_2\ O_5 + H_2\ O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
48	At.	Wasserstoff	299,5	5,62	5,49
43	—	Kohlenstoff	3286,8	61,63	62,96
5	—	Stickstoff	354,0		
4	—	Sauerstoff	500,0		
1	—	Phosphorsäure	892,3		
			5322,6.		

Kleesaures Chinin.

Es wurde dargestellt durch kaltes Niederschlagen einer Auflösung von essigsaurem Chinin mit kleesaurem Ammoniak; der mit wenig kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wurde in kochendem Alkohol wieder aufgelöst. Beim Erkalten setzte sich das Salz in kleinen, aufserordentlich feinen Nadeln ab. Es wurde bei 125° getrocknet.

0,342 gaben 0,217 Wasser und 0,845 Kohlensäure.

Man erhält hieraus:

Wasserstoff	7,05
Kohlenstoff	68,32

Nach der Formel $H_{50}\ C_{41}\ N_4\ O_5,\ C_2\ O_3 + H_2\ O$ müfste man haben:

					wasserfr. Salz.
52	At.	Wasserstoff	324,5	6,81	6,71
43	—	Kohlenstoff	3286,9	68,97	70,64
4	—	Stickstoff	354,0		
8	—	Sauerstoff	800,0		
			4765,4.		

Essigsaures Chinin.

Dieses Salz war in langen, seidenartigen Nadeln krystallisirt; bis 140° erhitzt, schmolz es zu einem fast farblosen Glase, stieſs aber einen sehr deutlichen Geruch nach Essigsäure aus.

0,355 des geschmolzenen Salzes gaben 0,236 Wasser und 0,909 Kohlensäure, oder:

Wasserstoff	7,38
Kohlenstoff	70,80

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Zusammensetzung eines wasserfreien Salzes, da aber das Salz evident Essigsäure verloren hatte, während dem Austrocknen, so versuchte ich es bei einer niedrigeren Temperatur zu trocknen, und erhitzte es nur im Wasserbade in einem trockenen Luftstrom; aber selbst bei dieser Temperatur entwickelte sich Essigsäure, denn ein dem über das Salz streichenden Luftstrome ausgesetztes Lacmuspapier röthete sich nach einigen Augenblicken. Man kann das essigsaure Chinin folglich nicht als eine Ausnahme von dem Gesetz der Zusammensetzung betrachten, welches wir bei den andern untersuchten Salzen bemerken.

Die vorstehenden Analysen zeigen sehr klar, daſs alle Salze, die durch die organischen Salzbasen mit Sauerstoffsäuren gebildet werden, ein zu ihrer Constitution nothwendiges Atom Wasser enthalten, das ihnen ohne Zersetzung nicht entzogen werden kann.

In ihrem Verhalten gegen die Säuren bieten diese Basen also eine vollkommene Analogie mit dem Ammoniak dar. Sie verbinden sich direct mit den Wasserstoffsäuren ohne Zersezzung, indem sie salzsaure Salze und keine Chlorüre bilden, wie die basischen Oxyde des Mineralreichs, und mit den in Wasser aufgelösten Sauerstoffsäuren verbinden sich die vegetabilischen Salzbasen, indem sie ein Atom Wasser aufnehmen, das in ihre innere Constitution eingeht.

Die Anhänger der Ammoniumtheorie müssen für die organischen Basen eine analoge Theorie annehmen. Nach diesem Gesichtspunkt wäre es interessant, die Wirkung zu studiren, welche die wasserfreien Sauerstoffsäuren auf die trokkenen Basen ausüben, allein hier treten viel gröſsere Schwierigkeiten auf, als bei dem Ammoniak. Diese Schwierigkeiten beruhen einerseits auf der geringen Stabilität und der groſsen Complication der Zusammensetzung dieser Basen und andrerseits darauf, daſs sich zu dieser Reaction nur sehr wenige Säuren eignen. Ich stellte indessen einige Versuche an, um zu bestimmen, was vorgeht, wenn man die trockenen Basen mit schwefliger Säure sättigt. Man wird meine Untersuchungen über diesen Gegenstand in der dritten Abtheilung meiner Arbeit vorfinden.

Es ist bemerkenswerth, daſs die in der letzten Zeit von Liebig entdeckten, so interessanten basischen Substanzen in mehreren ihrer Salze, die sie mit Sauerstoffsäuren bilden, ein Atom Wasser enthalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs alle ihre anderen Salze eine analoge Zusammensetzung haben.

Endlich macht der Harnstoff, der nach allen seinen Eigenschaften nicht anders als eine organische Base betrachtet werden kann, keine Ausnahme von dieser allgemeinen Zusammensetzungsweise, wie ich dies durch die Analyse des kleesauren und salpetersauren Harnstoffs, die bis jetzt für wasserfrei gehalten wurden, fand.

Kleesaurer Harnstoff.

Dieses Salz wurde vor der Analyse bei 110° getrocknet; es gab kein Wasser ab.

0,700 gaben 0,302 Wasser und 0,585 Kohlensäure.

Man erhält hieraus:

Wasserstoff	4,79
Kohlenstoff	23,11

Die Formel $H_8\ C_2\ N_4\ O_2,\ C_2\ O_3 + H_2\ O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
10	At.	Wasserstoff	62,4	4,72	4,18
4	—	Kohlenstoff	305,7	23,12	25,26
4	—	Stickstoff	354,0	26,77	
6	—	Sauerstoff	600,0	45,39	
			1322,1	100,00.	

Salpetersaurer Harnstoff.

Er verlor bei 110° kein Wasser.

0,9985 gaben 0,368 Wasser und 0,363 Kohlensäure.

I. 0,200 gaben 56 C. C. Stickgas bei 9,5° und 0,762 M. Druck.

II. 0,2913 gaben 82 C. C. Stickgas bei 8,5° u. 0,742 M. Druck.

Man erhält hieraus:

	I.	II.
Wasserstoff	4,09	
Kohlenstoff	10,04	
Stickstoff	34,03	34,29

Die Formel $H_8\ C_2\ N_4\ O_2,\ N_2\ O_5 + H_2\ O$ gibt:

					wasserfr. Salz.
10	At.	Wasserstoff	62,4	4,03	3,48
2	—	Kohlenstoff	152,9	9,90	10,67
6	—	Stickstoff	531,0	34,30	
8	—	Sauerstoff	800,0	51,73	
			1546,3	100,00.	

Es lassen sich also die verschiedenen Substanzen, welche die Rolle von Basen spielen, in 2 Gruppen abtheilen:

Die erste Gruppe enthält die Basen, die sich ohne Zersetzung nicht direct mit den Wasserstoffsäuren verbinden, die mit der Salzsäure, z. B. Wasser und ein Chlormetall bilden, und die mit Sauerstoffsäuren Salze bilden, die wasserfrei erhalten werden können. Hierzu gehören alle basischen Substanzen des Mineralreichs.

In die zweite Gruppe reihen sich alle die basischen Verbindungen, die sich mit Wasserstoffsäuren ohne Zersetzung vereinigen und die mit Sauerstoffsäuren nur bei Gegenwart von Wasser wahre Salze bilden. Diese Salze nehmen in diesem Fall immer ein Atom Wasser auf, das ihnen nicht entzogen werden kann. Diese Gruppe schlieſst alle wirklich bekannten basischen Substanzen des organischen Reichs ein, und welche alle Stickstoff enthalten.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der hauptsächlichsten wasserfreien Basen dieser Gruppe.

Wasserfreie Basen.	Formeln.	Aequivalent.	H.	C.	N.	O.
Ammoniak . .	$N_2 H_6$	214,5	17,46		82,54	
Morphin . . .	$H_{40} C_{35} N_2 O_6$	3702	6,74	72,28	4,80	16,18
Codein . . .	$H_{40} C_{35} N_2 O_5$	3601,9	6,93	74,27	4,92	13,88
Narcotin . . .	$H_{46} C_{44} N_2 O_{13}$	5127,4	5,60	65,60	3,45	25,35
Harnstoff . . .	$H_8 C_2 N_4 O_2$	765,9	6,6	20,2	46,8	26,4
Chinin	$H_{50} C_{41} N_4 O_4$	4199,9	7,43	74,62	8,43	9,52
Cinchonin . .	$H_{48} C_{40} N_4 O_2$	3911,1	7,66	78,18	9,05	5,11
Strychnin . .	$H_{46} C_{43} N_4 O_4$	4327,8	6,63	75,94	8,18	9,25
Brucin	$H_{54} C_{48} N_4 O_4$	5160,1	6,53	71,10	6,86	15,51
Ammelin *(Liebig)*	$H_{10} C_{12} N_{10} O_2$	1606,2	3,88	28,55	55,11	12,45
Melamin	$H_{12} C_{12} N_{12}$	1595,7	4,69	28,74	66,56	

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von *Justus Liebig*.

Im Herbste vorigen Jahres theilte mir Herr Regnault mit, daſs er eine früher in meinem Laboratorium begonnene Analyse des Codeins beendigt und gefunden habe, daſs auch bei diesem Körper das Verhältniſs des Stickstoffs in Beziehung

auf die Quantität Säure, durch die es gesättigt wird, das nemliche sey, wie in den Ammoniaksalzen. Ich bemerkte ihm damals, daſs das von mir aufgefundene Gesetz, nach welchem die Fähigkeit dieser Basen, die Säuren zu neutralisiren, in einer bestimmten Beziehung zu ihrem Stickstoffgehalt stehen müsse, um so sonderbarer und unerklärlicher sey, da man stickstofffreie Basen kenne, wie Holzgeist und Aether, und andere, welche 8 bis 10mal mehr Stickstoff enthielten, als sie diesem Gesetze nach enthalten dürften. Jedenfalls schiene mir dieses Gesetz nur für gewisse Gruppen wahr zu seyn. Dies ist ohnstreitig die Veranlassung zu der Wiederaufnahme der Analysen der organischen Basen gewesen, welche in dem Vorhergehenden enthalten sind. In der That konnte seit der Kenntniſs der Existenz des Melamins, Ammelins und Ammelids, dieses Gesetz keine allgemeine Gültigkeit mehr haben und schon lange schien mir zwischen dem Strychnin und Brucin, welche stets nebeneinander vorkommen, eine ähnliche Beziehung statt finden zu müssen, wie zwischen dem Chinin und Cinchonin, eine Beziehung, die in diesem Augenblick noch nicht aufgefunden worden ist.

Die Formeln, über die Zusammensetzung von Körpern, wie die organischen Basen, die ein so ungewöhnlich hohes Atomgewicht besitzen, ändern sich, wie ich in meiner Abhandlung bemerkt habe, auf eine sehr in die Augen fallende Weise, mit der Aenderung des Atomgewichts, aber die Festsetzung desselben ist eine der schwierigsten, man kann sagen, eine unmögliche Aufgabe, eben weil Beobachtungsfehler unvermeidlich sind und weil auch die kleinste Abweichung auf die Anzahl der Kohlen- und Wasserstoffatome von Einfluſs ist. Wir sind ferner ungewiſs, über die wahre Constitution ihrer Verbindungen mit Säuren, die gewöhnlichen Reactionen, von denen wir ausgehen, verlassen uns bei so schwachen Basen; enthält eine Flüssigkeit, welche nicht sauer reagirt, das neu-

trale oder ein basisches Salz? wir wissen es nicht. Herr Robiquet hat z. B. zuerst die Beobachtung gemacht, daſs verdünnte Salzsäure in der Wärme mit Morphin *vollkommen* neutralisirt, nach dem Erkalten eine saure Reaction annimmt, muſs nun das neutrale salzsaure Morphin sauer reagiren oder nicht, dieſs ist eine Frage, die wir nicht beantworten können. Daher kommen denn Abweichungen in den Formeln, wenn auch nicht in den Zahlenresultaten. Meine Analyse des Morphins ist auf das Atomgewicht = 3600,6 berechnet gewesen, auf das von Herrn Regnault gefundene 3700,6, müssen nun anstatt 34 At. Kohlenstoff und 36 At. Wasserstoff, 35 Atome Kohlenstoff und 40 At. Wasserstoff darin angenommen werden. Stünde das Morphin für sich da, so hätte man nicht die geringste Bürgschaft, welche von beiden Bestimmungen, die des Hrn. Regnault oder die meinige, das meiste Zutrauen verdienten, allein die Zusammensetzung des Codeins steht unzweifelhaft in einer bestimmten Beziehung zu der des Morphins, die Analyse dieses Körpers muſs uns veranlassen, der Bestimmung des Hrn. Regnault den Vorzug zu geben. Beide Körper sind Oxyde eines und desselben Radikals; über den Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoffgehalt desselben ist man so ziemlich gewiſs, ob zwei Atome Wasserstoff mehr oder weniger darin enthalten sind, darüber kann die Analyse keinen Aufschluſs geben. So viel kann man aus den Analysen beider Basen entnehmen, daſs ihre Fähigkeit, die Säuren zu sättigen, unabhängig seyn muſs von dem Sauerstoffgehalt; das Morphin enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als das Codein, die Säurequantität steigt aber damit nicht wie bei den metallischen Oxyden, im Gegentheil sättigt bei gleichen Gewichten beider Basen das Morphin weniger Säure als das Codein, eben weil sein Atomgewicht um 1 Aequivalent Sauerstoff gröſser ist. Wenn der Stickstoffgehalt dieser Basen Antheil an ihrer Fähigkeit hat, sich mit den Säuren zu verbinden, so kann die Vergrö-

ſserung oder Verminderung des Sauerstoffgehaltes nur auf das Atomgewicht von Einfluſs seyn, im entgegengesetzten Fall müſste die Verschiedenheit in dem Hinzutreten von Wasser gesucht werden.

Ich habe alle Ursache, die Analyse des Codeins des Hrn. **Regnault** für den wahrscheinlichsten Ausdruck seiner Zusammensetzung zu halten. Prof. **Gregory** beschäftigte sich in meinem Laboratorium mit der Analyse des nemlichen Körpers, er erhielt von 0,3315 Grm. Codein 0,8895 Grm. Kohlensäure und 0,216 Wasser, ferner lieferten 0,5279 Grm. bei 12,5° und 27,775 B. 19 C. C. Stickgas, dieſs gibt bei 0° und 28 B. 17,59 C. C. Gas.

Hiernach enthalten 100 Theile Codein:

Kohlenstoff	74,191
Wasserstoff	7,239
Stickstoff	4,829
Sauerstoff	13,741
	100

Ich will ferner zwei Analysen des Morphins und Codeins, welche von einem in dergleichen Arbeiten sehr geübten und zuverlässigen jungen Chemiker, Herrn **Will**, angestellt wurden, hier anführen. Die Verbrennung des Codeins geschah mittelst chromsaurem Bleioxyd.

	Morphin.	Codein
Kohlenstoff	72,50	74,29
Wasserstoff	6,72	7,25

Eine Verbrennung des Codeins mit Kupferoxyd gab nur 72,8 Kohlenstoff, allein man bemerkte hierbei einen Anflug von Kohle, der sich im obern Theile der Verbrennungsröhre abgelagert hatte.

Diese Resultate sind vollkommen die nemlichen, zu denen Herr **Regnault** gelangt ist.

Das aus Wasser krystallisirte Codein wurde von Herrn Gregory auf seinem Wassergehalt untersucht.

0,3580 krystallisirtes Codein verloren — 0,0202 Wasser = 5,64 p. c.

0,5852 krystallisirtes Codein verloren — 0,0331 Wasser = 5,656 p. c.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts des Codeins verbanden sich 0,466 Gran Codein mit 0,066 Salzsäure, in einem zweiten Versuch 0,394 Codein mit 0,056 Salzsäure. Der erste gibt für das Atomgewicht die Zahl 3213,489, der andere 3202,167. Beide Zahlen weichen bedeutend von denen ab, welche Herr Regnault erhalten hat.

Um diesen Gegenstand bis zu einem gewissen Grade zum Abschluſs zu bringen, habe ich mich zur Anstellung einiger Versuche entschlossen; der Weg, den ich dabei einschlug, scheint mir bei der Bestimmung des Atomgewichts dieser Klasse von Körpern mit mehr Zuverlässigkeit befolgt werden zu können, als alle andern, die man bis jetzt versucht hat. Man weiſs, daſs alle bis jetzt entdeckten organischen Basen Doppelsalze bilden, mit Platinchlorid, welche mehrentheils im Wasser schwer löslich oder krystallisirbar und mithin leicht darzustellen sind. In dieser Beziehung ist auch hier die Analogie dieser Basen mit dem Ammoniak vollkommen.

In diesen Doppelverbindungen muſs das Chlor des Platinchlorids zu dem Chlor der Salzsäure, welche mit der organischen Basis verbunden ist, in einem einfachen Verhältnisse stehen. Das Chlor dieser Salzsäure verhält sich nun zu dem Chlor des Platinchlorids wie 1 : 2, und da in dem letztern 4 At. Chlor vorhanden sind, so muſs das Chlor der Salzsäure 1 Aequivalent = 2 Atomen betragen.

Diejenige Quantität der organischen Basen, die mit diesen 2 At. Salzsäure verbunden ist, muſs hiernach das Aequivalent der Basis ausdrücken.

Es ist klar, daſs die einfache Bestimmung des Platins in diesen Doppelsalzen zu einer zuverlässigen Festsetzung des Atomgewichtes ihrer salzsauren Salze führen muſs, indem die Zusammensetzung des Platinchlorids genau bekannt ist.

Eine Auflösung von salzsaurem Morphin mit Platinchlorid vermischt, gibt einen käseähnlichen gelben Niederschlag, welcher in warmem Wasser weich und harzartig wird, er ist im Wasser nicht unbedeutend löslich, aus dieser Auflösung kann man das Salz nach gelindem Verdampfen krystallisirt erhalten.

0,784 des Morphin Doppelsalzes lieferten 0,153 metallisches Platin.

Hiernach berechnet ist das Atomgewicht des Salzes 6320,6.

Zieht man von dieser Zahl das Atomgewicht des Platinchlorids ab, so bleiben für 1 Atom salzsaures Morphin die Zahl 4201,8, wonach das Atomgewicht des Morphins mithin 3746,... ist. Die von Hrn. **Regnault** angenommene Zahl ist 3702, beide sind einander so nahe, als sich bei dieser Art von Versuchen nur erwarten läſst. Jedenfalls ist also die von mir angenommene Atomzahl zu niedrig gewesen.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist demnach:

		berechnet	gefunden
1 At. salzsaures Morphin	4157,0	66,22	66,48
1 — Platinchlorid	2118,8	33,78	33,52
	6275,8	100	100

Das Codeindoppelsalz kann auf die nemliche Weise wie das Morphinsalz erhalten werden, es ist übrigens bei weitem leichter löslich und in schönen dunkelgelben harten sternförmig zusammengehäuften Nadeln krystallisirbar.

0,616 lieferten 0,122 metallisches Platin.

Hieraus ergibt sich für das Atomgewicht des Doppelsalzes die Zahl 6228,1.

Hiernach besteht das Codeinplatinsalz aus

Platinchlorid	**34,02**
salzsaurem Codein	**65,98**
	100

Das Atomgewicht des salzsauren Codeins ist hiernach 4109,3, das des Codeins 3634,2. Letzteres stimmt sehr nahe mit dem von Hrn. Regnault gefundenen überein. Der Rechnung nach würde das Doppelsalz bestehen aus:

1 At.	Platinchlorid	2118,8	34,30
1 —	salzsaures Codein	4055,0	65,70
		6173,8	100

Das Chinin und Cinchonin verbinden sich auf trockenem Wege mit einer Quantität Salzsäure, welche nach meinen Versuchen doppelt so groſs ist, als wie die der Salze ist, welche man aus ihren neutralen Auflösungen im krystallisirten Zustande erhält. Ich habe angenommen, daſs die ersteren als neutrale die letzteren als basische Salze betrachtet werden müſsten. Es bedurfte keiner Versuche, sondern nur das Festhalten an der entgegengesetzten Ansicht, um das Gesetz, welches sich für diese Gruppe aus meinen Versuchen herleiten lieſs, unanwendbar zu finden. Das Chinin und das Cinchonin repräsentiren unter den organischen Basen das Kupferoxyd, so wie dieses mit einer Menge organischer Säuren, aus ihren sauren Auflösungen als basisches Salz herauskrystallisirt, ähnlich verhalten sich beide Basen zu den Mineralsäuren. Man kann sich wohl saures schwefelsaures Chinin denken, allein über die Constitution eines sauren salzsauren Chinins, worin doppelt so viel Salzsäure enthalten ist, als in dem sogenannten neutralen, habe ich keine klare Vorstellung.

Die Zusammensetzung des Chinin-Platinsalzes konnte hierüber leicht und schnell entscheiden. Wenn die Zusammensetzung desselben analog war der Zusammensetzung der vor-

hergehenden Salze, so muſste sich mit 1 At. Platinchlorid verbinden entweder 4554,9, nach Hrn. Regnault das Gewicht von 1 At. neutralem salzsaurem Chinin, oder 2510,5 salzsaures Chinin, was das Aequivalent dieses Salzes nach meinen Versuchen ist. Nach Hrn. Regnault würde dieses Salz etwas über 18, nach mir 26, p. c. Platin als Rückstand geben müssen. Zur Darstellung dieses Salzes kann man sich des gewöhnlichen krystallisirten schwefelsauren oder salzsauren Chinins bedienen, allein ihre Auflösungen müssen mit einem Ueberschuſs von Salzsäure vermischt werden, man erhält einen gelben krystallinischen im kalten Wasser schwer im heiſsen leichter löslichen Niederschlag, *dessen Auflösungen nicht die mindeste saure Reaction besitzen.* Versäumt man den Zusatz von freier Salzsäure, so erhält man zweierlei Niederschläge, einen gelben und einen weiſsen, die sich mit einander mengen.

I. 0,6345 Grm. Chinin-Platinsalz lieferten 0,168 Grm. metallisches Platin.

II. 0,6075 Grm. Chinin-Platinsalz lieferten 0,1615 Grm. metallisches Platin.

III. 0,804 Grm. Chinin-Platinsalz lieferten 0,214 Grm. metallisches Platin.

Nach der ersten Bestimmung geben 100 Theile des Doppelsalzes 26,47, nach der zweiten 26,58, nach der dritten 26,6 Platin und als Atomgewicht des Doppelsalzes die Zahlen — 4659,.., 4639, 4635, und für das Atomgewicht des Chinins die Zahlen 2065,... 2073,... 2062,...

Das Doppelsalz besteht aus:

	I.	II.	III.
Platinchlorid	45,46	45,67	45,71
salzsaures Chinin	54,54	54,33	54,29

Wenn man zur Berechnung der theoretischen Zusammen-etzung die Formel für das Chinin zu Grunde legt, zu welcher ich langt bin, so würde man die folgenden Verhältnisse bekommen

1 At.	Platinchlorid	2118,800	45,77
1 —	salzsaures Chinin	2590,668	54,23
		4629,468	100

Ich habe hier zu bemerken, daſs Herr Duflos das Chinin-Platinsalz schon vor längerer Zeit ebenfalls untersucht und darin 25,8 p. c. Platin, 44,64 Chinin, 28,4 Chlor (Verlust 1,16) gefunden hat. Diese Verhältnisse stimmen sehr nahe mit den meinigen überein.

Aus dem Vorhergehenden kann man mit Gewiſsheit schlieſsen, daſs das Atomgewicht, welches Herr Regnault dem Chinin zuschreibt, nicht richtig ist, und daſs es um die Hälfte kleiner angenommen werden muſs. In diesem Fall würde 1 At. Chinin nach seiner Analyse 20½ At. Kohlenstoff und 25 At. Wasserstoff enthalten. Dieſs sind Verhältnisse, die man ohne die strengste Prüfung nicht zulassen kann, indem sie den chemischen Proportionen direct widersprechen.

Meine eignen Analysen sind, wie es mir scheint, zum Theil mit die Quelle seines Irrthums gewesen, ich habe nemlich stets etwas mehr Kohlenstoff erhalten, als der theoretischen Zusammensetzung entspricht, und auch Hrn. Regnault ist in seinen Analysen das nemliche begegnet, auch seine Analysen, sowie die der Herrn Dumas und Pelletier geben einen kleinen Ueberschuſs an Kohlenstoff.

Das Vergnügen, eine neue Formel für das Chinin geben zu können, und mithin eine Entdeckung zu machen, mag seinen Theil dazu beigetragen haben, daſs er die Ursache dieses Ueberschusses übersehen hat. Diese Ursache liegt nemlich darin, daſs es wohl gelingt, ein Chinin freies Cinchonin darzustellen, daſs aber umgekehrt alles Chinin, was aus dem gewöhnlichen schwefelsauren Salze dargestellt ist, stets eine Beimischung von Cinchonin enthält, von welchem es durch Krystallisation etc. nicht befreit werden kann, da nun das Cinchonin 78, das Chinin aber nur 74 p. c. Kohlenstoff enthält, so

ist die Vergröſserung des Kohlenstoffgehaltes des letzteren eine nothwendige Folge des Cinchoningehaltes.

Ich hatte mir kurz nach der Bekanntmachung meiner Analyse eine gewisse Quantität reineres Chinin durch Auflösung des gewöhnlichen basischen schwefelsauren Salzes in kochendem Aether verschafft, und bei der Verbrennung desselben mit Kupferoxyd aus 0,520 Grm. geschmolzenem Chinin 1,399 Grm. Kohlensäure, in einem andern Versuch aus 0,361 Grm. Chinin 0,970 Kohlensäure erhalten.

Dies gibt für 100 Theile 74,381 und 74,370 Kohlenstoff, was mit der von mir gegebenen theoretischen Zusammensezzung genau übereinstimmt. Meines Erachtens ist hiernach kein Grund vorhanden, die Formel C_{20} N_2 H_{24} O_2 zu ändern.

Was die Zusammensetzung des Cinchonins betrifft, so stimmt meine Analyse dieses Körpers mit denen des Herrn **Regnault** auf das vollkommenste überein, seine Formel weicht nur in so fern von der meinigen ab, daſs er das Salz, was ich als basisch betrachtete, für das neutrale hält, und mithin das Atomgewicht des Cinchonins doppelt so groſs, als ich es gethan habe, gesetzt werden müsse. Diese Entdeckung hätte dieser geschickte Chemiker aber machen können, ohne sich die Mühe zu geben, das Cinchonin und seine Salze zu analysiren.

Zur Bestätigung des von mir gegebenen Atomgewichts dieses Körpers bin ich eigner Versuche durch die Analyse des Cinchonin-Platinsalzes von **Duflos** überhoben. Dieser Chemiker fand in 100 Theilen desselben:

Cinchonin	43,48
Chlor	29,20
Platin	26,80
Verlust (Wasserstoff)	0,52
	100,00

Nach meiner Formel würde dieses Salz enthalten müssen:

Cinchonin	43,12
Platin	27,30
Chlor	29,30
Wasserstoff der Salzsäure	0,28
	100,00

Die Formel, welche ich für das Cinchonin gegeben habe, ist aus dem Mittel zweier Analysen abgeleitet, von denen die eine 7,51, die andere 7,24 p. c. Wasserstoff gab. Die theoretische Formel nach der ersten berechnet, gibt für diesen Körper 24, nach der andern aber nur 22¾ At. Wasserstoff, ich hatte damals nicht Material genug, um mit Sicherheit durch wiederholte sorgfältige Bestimmungen entscheiden zu können, ob das Chinin und Cinchonin durch einen Atom Wasser oder durch 1 Atom Sauerstoff von einander differiren, und da ich es nicht wagte, meine persönliche Ueberzeugung an die Stelle nicht bewiesener Voraussetzungen zu setzen, so gab ich das Mittel beider Analysen.

Da man nun nach aller Wahrscheinlichkeit vermuthen kann, daſs sich Herr Regnault, obwohl es aus seiner Abhandlung nicht hervorgeht, aller Mittel bedient hat, die eine zuverlässige Wasserstoffbestimmung verbürgen, so wird man zwischen dem Chinin und Cinchonin wohl einen ähnlichen Zusammenhang, wie zwischen dem Codein und Morphin annehmen können. Zwei, später in meinem Laboratorium, wenn ich mich nicht irre, von Dr. Kodweis angestellte Analysen gaben für 100 Theile 7,69 und 7,70 Wasserstoff, was diese Ansicht unterstützt.

Was die Zusammensetzung des Narcotins betrifft, so hat auch hier Herr Regnault mit der Sicherheit, die einer geringen Erfahrung eigen ist, den Verhältnissen, die man seither annahm, einen neuen Ausdruck gegeben. Nach dem von mir früher bestimmten Atomgewicht ist seine Formel

$C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{12}$, nach dem Atomgewicht des Hrn. **Robiquet**, was Herr **Regnault** adoptirt $C_{44}\ H_{46}\ N_2\ O_{13}$, nach dem von ihm gefundenen Atomgewicht (5253) würde die Formel seyn $C_{45}\ H_{50}\ N_2\ O_{12}$.

Da das Narcotin mit dem Platinchlorid ebenfalls ein Doppelsalz bildet, so habe ich mit Hülfe der Analyse desselben versucht, seinem Atomgewicht näher zu kommen.

0,834 Narcotin-Doppelsalz lieferten 0,1210 Platin.
0,949 — — — 0,139 —

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht des Narcotins 5930, nach der andern 5780, nach der einen enthält aber das Narcotin 49, nach der andern 50 At. Kohlenstoff. Dieser Unterschied, welcher eine so bemerkbare Aenderung in den Formeln verursacht, liegt in einer so unbedeutenden Abweichung in der Menge des erhaltenen Platins, daſs die Differenz bei jeder andern Analyse kaum als etwas mehr, als ein Beobachtungsfehler angesehen werden könnte.

Nach der ersten liefern 100 Th. Doppelsalz 14,508 Platin.
Nach der andern — — — 14,64 —

Wir haben kein Mittel, Abweichungen die nur $\frac{1}{1000}$ betragen, mit Zuverlässigkeit in engere Grenzen einzuschlieſsen. Es ist zwar wahrscheinlich, daſs das kleinere Atomgewicht, bei dessen Bestimmung also etwas mehr Platin erhalten wurde, richtiger ist, als das andere, allein Gewiſsheit haben wir hierüber, aus Mangel an jeder andrer Controle, nicht.

Das Atomgewicht des Platins ist nun nahe dreimal grösser, als das der Salzsäure, wie kann man es sich möglich denken, daſs man damit eine Festsetzung der Anzahl der Kohlen und Wasserstoffatome in dem Narcotin erwarten kann, da auf 2000 Theile $\frac{1}{3}$ milligrm. Salzsäure mehr oder weniger, einen Atom Kohlenstoff mehr oder weniger in der Formel ausmacht.

Wenn man das Resultat aller bis jetzt angestellten Analysen auf das obengefundene Atomgewicht berechnet und in

Erwägung zieht, daſs sie mit einem Fehler in dem Wasserstoffgehalte behaftet sind, der auf 0,2 p. c. geschätzt werden kann, so wäre die theoretische Zusammensetzung des Narcotins folgende:

		berechnet in 100 Th.	Liebig.	Pelletier.	Regnault.	
48 At. Kohlenstoff	3668,88	64,99	65,00	65,16	64,91 —	65,30
48 — Wasserstoff	299,50	5,30	5,50	5,45	5,96 —	5,99
2 — Stickstoff	177,05	3,11	2,51	4,31	3,46 —	3,46
15 — Sauerstoff	1500,00	26,60	25,63	25,08	25,67 —	25,25
	5645,43	100	100	100	100	100

Die 5 organischen Basen, das *Morphin, Codein, Narcotin, Chinin, Cinchonin*, deren Zusammensetzung ich einer Betrachtung unterworfen habe, neutralisiren eine Quantität Salzsäure, deren Chlorgehalt dem Volumen nach gleich ist ihrem Stickstoffgehalte, dem Gesetz also entsprechend, was ich für diese Körper aufgefunden habe. Das Brucin und Strychnin machen hiervon, nach Hrn. Regnault, eine Ausnahme.

Wenn ich mich über den Gang nicht täusche, welchen die Versuche des Hrn. Regnault genommen haben, um seine Schlüsse zu begründen, so ist es folgender. Herr Regnault fand z. B., daſs das Atomgewicht, welches ich dem Brucin zugeschrieben habe, mit der Zusammensetzung mehrer andern Salze dieser Basis nicht übereinstimmt, daſs die Differenzen verschwinden, wenn es höher angenommen wird.

Da nun meine Analyse auf ein höheres Atomgewicht berechnet, mehr Stickstoff gibt, als dem aufgestellten Gesetz entspricht, so hat er unter seinen Stickstoffbestimmungen diejenige als vorzugsweise richtig angenommen, welche 2 Aequivalenten Stickstoff in einem Atom Brucin entsprach, indem in einem Aequivalent Brucin 3 Atome Stickstoff oder $1\frac{1}{2}$ Aequivalent unwahrscheinlich sind. Dieſs ist der natürliche Gang dieser Art von analytischen Arbeiten, wo, wie ich mehrmals schon bemerkt habe, andere zuverlässige Controlen gänzlich fehlen.

Ich habe versucht, das Atomgewicht des Brucins auf eine ähnliche Weise, wie die der vorhergehenden Basen zu bestimmen. Das Doppelsalz, welches diese Basis mit Platinchlorid bildet, ist ein gelbes krystallinisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

0,678 Grm. Brucin-Platinsalz lieferten — 0,109 Platin.
0,584 — — — 0,095 —

1000 Theile Salz liefern mithin im Mittel 161,6 Platin.

Hieraus berechnet, ist das Atomgewicht des Brucin-Platinsalzes 7630,... und das des Brucins 5057. Dieſs ist eine bedeutende Abweichung von derjenigen Zahl, die ich in meiner ersten Arbeit durch Erhitzen des Brucins in einem Strom salzsaurem Gase erhalten habe. Diese Zahl stimmt hingegen genau mit einer Bestimmung des Hrn. Regnault überein, wo er 5038 und 5053 erhielt. Berechnet man meine frühere Analyse auf diese Zahl, so erhält man:

		in 100 Th.	gefunden
47 At. Kohlenstoff	3592,445	70,51	70,88
54 — Wasserstoff	336,940	6,61	6,66
8 — Stickstoff	265,560	5,21	5,07
9 — Sauerstoff	900,000	17,69	17,39
	5094,945	100	100

Die hauptsächlichste Verunreinigung des Brucins ist die mit Strychnin, welches über 76 p. c. Kohlenstoff enthält, dies würde den kleinen Ueberschuſs von Kohlenstoff in dem Resultat des Versuches erklären. Unter allen Umständen enthält auf das angegebene Atomgewicht berechnet, das Brucin mehr Stickstoff, als dem Verhältniſs entspricht, was sich bei den andern organischen Basen herausgestellt hat, allein es bleibt eine nicht minder positive Thatsache, daſs dieser Körper selbst auf den Siedpunkt des Wassers erhitzt, mehr Salzsäure aufnimmt, als er bedarf, um ein neutrales Salz zu bilden. Man kann es allerdings der Porosität des Pulvers zu-

schreiben, was in seinen Zwischenräumen salzsaures Gas zurückbehält, aber die auf trockenem Wege dargestellten Salze haben ein glasiges geschmolzenes Ansehen; ich weiſs kaum, ob man diese Erklärung unbedingt annehmen darf, da diese Eigenschaft an andern Pulvern in einem so hohen Grade nicht bemerkbar ist.

Den Stickstoffgehalt des von Hrn. Regnault analysirten Brucins als richtig angenommen, erhält man folgende Formel für seine theoretische Zusammensetzung:

				berechnet	gefunden	Regnault
47	At.	Kohlenstoff	3592,445	70,88	70,60	70,88
54	—	Wasserstoff	336,940	6,62	6,67	6,88
4	—	Stickstoff	354,08	6,96	7,05	7,09
8	—	Sauerstoff	800,00	15,54	15,68	15,18
1	—	Brucin	5083,465	100	100	100

Das Platindoppelsalz wäre hiernach zusammengesetzt aus:

				berechnet	gefunden
1	At.	Platinchlorid	2118,8	27,67	27,76
1	—	salzsaurem Brucin	5538,59	72,33	72,22
			7657,39		

Nach dem Atomgewichte 5538,59 des salzsauren Brucins würden100 Theile liefern:

	berechnet	Regnaults Analysen.	Nach Regnaults Formel $C_{48}N_4H_{50}O_8$
Kohlenstoff	64,88	64,77 — 64,78	65,339
Wasserstoff	6,30	6,88 — 6,74	6,222

Die Uebereinstimmung der ersteren Analysen ist, was den Kohlenstoffgehalt betrifft, vollkommen. Nach dem Atomgewicht des Brucins 5094,955 würden 100 Theile salzsaures Salz enthalten 64,85 Kohlenstoff und 6,29 Wasserstoff.

In der Formel des Hrn. Regnault sind irrthümlich 2 At. Wasserstoff mehr angenommen, als das Salz enthalten kann, wenn zu 54 At. Wasserstoff noch 2 At. durch die Salzsäure hinzukommen. Die Wasserstoffbestimmungen sind in

dieser Analyse so wie in den meisten andern, höher als in meinen Analysen, es scheint hiernach, als ob Hr. Regnault bei dem Austrocknen der Mischung sich in vielen Fällen der Luftpumpe nicht bedient hat, indem die Zahlen gröſser sind, als sie sonst sein würden. Man könnte übrigens vermuthen, daſs sich etwas Chlorkupfer verflüchtigt und das Gewicht der Chlorcalciumröhre um etwas vermehrt hat.

Nach meiner Bestimmung des Krystallwassers nehmen 100 Th. trocknes Brucin 20,23 Wasser auf, wonach 1 Atom Brucin 9 At. Wasser enthält, dessen Sauerstoffgehalt nach meiner ersten Analyse gleich ist dem Sauerstoffgehalt der Substanz. Nach Hrn. Regnault verbinden sich 100 Brucin mit 20,17 Wasser.

Was den Kohlen- und Wasserstoffgehalt des Brucins betrifft, so will ich nicht unerwähnt lassen, daſs Hr. Dr. Ettling vor einigen Jahren, von 0,521 Substanz 0,316 Wasser und 1,337 Kohlensäure erhielt, was 70,951 Kohlenstoff und 6,75 p. c. Wasserstoff beträgt.

Nach meiner Analyse des lufttrocknen schwefelsauren Brucins (Pogg. 21 S. 489) besteht dieses Salz aus:

	Nach dem Atomgewicht 5094 berechnet	gefunden
Brucin	77,01	77,00
Schwefelsäure und Wasser	22,99	23
	100	100

Wenn ich auch über die Zusammensetzung des Brucins einige Zweifel zu hegen Ursache hatte, indem meine späteren Analysen des schwefelsauren Salzes mit dem von mir angenommenen Atomgewichte wenig übereinstimmende Resultate gaben, so erstreckten sich diese Zweifel nicht auf das Strychnin, denn dieser Körper ist in der Zwischenzeit sehr oft von den verschiedensten Experimentatoren in meinem Laboratorium analysirt worden. Die erhaltenen Resultate stimmten stets mit dem Kohlenstoff und Wasserstoffgehalte, und sehr oft

mit dem von mir gefundenen Stickstoffgehalte überein, zuweilen wichen sie im letztern bedeutend ab, was in den meisten Fällen einer fehlerhaften Verbrennung zugeschrieben wurde. Ich habe in Pogg. Annalen a. a. O. eine frühere Analyse des schwefelsauren Strychnins bekannt gemacht, wonach dieses Salz in 100 Theilen 86,012 Strychnin enthält, zwei Analysen des salpetersauren Strychnins, die eine von Dr. Ettling, die andere von Hrn. Will, gaben in 100 Th. 64,42 — 64,5 Kohlenstoff, was einem Gehalt von 84,1 Strychnin entspricht.

Nach dem von mir zu Grunde gelegten Atomgewicht des Strychnins, besteht das wasserfreie und schwefelsaure Salz aus:

Strychnin	2969,819	85,56
Schwefelsäure	501,160	14,44
	3470,979	

Diese Verhältnisse schienen zu beweisen, daſs das Strychnin in dem schwefelsauren Salze kein Wasser zurück behielt, allein die Analyse des salpetersauren Salzes gab nahe zwei Procent Strychnin mehr, als sie der Formel nach geben sollten, sie stimmten aber sehr nahe mit dem Atomgewicht dieses Körpers überein, so wie es Hr. Regnault gefunden hat, denn hiernach enthält das salpetersaure Salz 1 At. Wasser und gibt in 100 Th. 84,5 Strychnin.

Aus dem nemlichen Strychnin das zur Analyse des Herrn Will und Dr. Ettling gedient hat, stellte ich das salzsaure Platindoppelsalz dar; eine Portion mittelst salzsaurem, eine andere mittelst salpetersaurem Strychnin.

0,379	Strychnin-Platinsalz	hinterlieſsen		0,067	Platin.
0,326	—	—	—	0,059	—
0,462	—	—	—	0,082	—

Hiernach liefern 1000 Th. Platindoppelsalz 178,2 Platin.

Hieraus berechnet sich für das Atomgewicht des Strychnins die Zahl 4404,4.

Wenn man diese zu Grunde einer Berechnung meiner früheren Analyse legt, so erhält man folgende Formel:

			berechnet	gefunden
3 At.	Stickstoff	265,56	6,01	5,81
44 —	Kohlenstoff	3363,14	76,16	76,43
46 —	Wasserstoff	287,02	6,50	6,70
5 —	Sauerstoff	500,00	11,33	11,05
		4415,72	100	100

Auf das nemliche Atomgewicht berechnet führen die Resultate des Hrn. Regnault zu folgender Formel:

				gefunden	(Regnault)	
4 At.	Stickstoff	354,08	8,04	8,43	8,46	
44 —	Kohlenstoff	3363,14	76,36	75,73	76,00	75,67
46 —	Wasserstoff	287,03	6,51	6,86	6,69	6,87
4 —	Sauerstoff	400,00	9,09	8,98	8,85	
		4404,25				

Wären in einem Atomgewicht Strychnin nur 43 At. Kohlenstoff enthalten, wie Hr. Regnault annimmt, so würde man 5 At. Sauerstoff darin annehmen müssen, und in diesem Fall nur 74,.. p. c. Kohlenstoff erhalten, er hat aber nicht unter 75,67 in dem Strychnin, und in dem salzsauren Salze in der Analyse etwas mehr Kohlenstoff erhalten, als der Annahme von 43 At. entsprach. Da das Strychnin hartnäckig etwas Brucin zurückbehält, von dem es nur mit Schwierigkeit vollkommen getrennt werden kann, so erklärt sich wohl eine Verminderung aber keineswegs eine Vergröfserung des Kohlenstoffgehaltes. Ich betrachte die eben angeführte Formel als den wahren Ausdruck seiner Analyse. — In Beziehung auf die Erweiterung unserer Ansichten über die Natur der organischen Basen und ihre Fähigkeit, die Säuren zu neutralisiren, glaube ich, dafs wir mit allen diesen schwierigen und zeitraubenden Versuchen der eigentlichen Frage um keinen Schritt näher gekommen sind. Ich selbst habe es oft bedauert, eine kost-

bare Zeit damit verloren zu haben, eben weil in bloſsen Zahlenresultaten so wenig befriedigendes gegeben wird, weil sich voraussehen lieſs, daſs sie sich in der Hand eines jeden andern Experimentatoren, wenn auch nur in einem Elemente, ändern würden. Welche Anhaltpunkte hat man aber, um die wahre Analyse von der irrigen zu unterscheiden?

Das von mir aufgestellte Gesetz über die Sättigungscapacität dieser Basen, hatte, wie ich schon früher bemerkte, seine allgemeine Bedeutung durch die Entdeckung des Melamins etc. verloren, es bleibt wahr für die Gruppen, worunter das Morphin, Codein, Chinin, Cinchonin, Narcotin und Paramorphin (*Kane*) gehört, das Strychnin und Brucin bilden in ihren *neutralen* Salzen eine neue Gruppe. Ich weiſs kaum, ob es in der That aufhört, unrichtig auch für diese zu seyn. Die Absorbtion von Salzsäure, welche auf trockenem Wege in einem so beträchtlich höheren Grade erfolgt, deutet auf höhere Verbindungsstufen dieser Salzbasen. Beide vereinigen sich auch mit mehr Schwefelsäure und Salpetersäure, als ihren neutralen Verbindungen entspricht, sie bilden saure Salze, was namentlich bei der Salpetersäure ungewöhnlich ist, die sind von Pelletier und Caventou dargestellt und beschrieben worden. Wenn diese Quantität Säure doppelt so groſs ist, als in den neutralen Salzen, so ist dieses Gesetz auch für den Stickstoffgehalt wahr, so wie er von Hrn. Regnault gefunden worden ist, nach meinen Analysen dürfte er nur $\frac{1}{3}$ mehr betragen.

Ich finde in meinem Journal mehrere Stickstoffbestimmungen von Brucin und Strychnin, welche höher sind als die in meiner Abhandlung aufgeführten Zahlen, bei diesen ist aber stets eine Bildung von Stickstoffoxydgas beobachtet worden, was ihre Verwerfung zur Folge hatte. Es ist aber nicht meine Gewohnheit, Versuchen anders als mit Versuchen zu widersprechen. Man sollte es beinahe für möglich halten, daſs der

Stickstoffgehalt in diesen Basen wechseln kann, ohne daſs ihre Sättigungscapacität im mindesten dadurch gefährdet wird, so wie wir dieſs bei dem Melamin und Ammelin kennen gelernt haben, beide unterscheiden sich dadurch von einander, daſs in dem Melamin 2 Aeq. Stickstoff und 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt sind durch 2 Aeq. Sauerstoff, indem es in Ammelin übergeht. Dieſs sind freilich schlecht begründete Vermuthungen, auf welche ich nicht den geringsten Werth zu legen wage.

Ich habe schon mehrmals versucht, durch die bekannten Mittel Chinin in Cinchonin, Morphin in Codein zu verwandeln, mit Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydsalzen, Zink und Salzsäure, bemerkt man aber nicht die geringste Veränderung. Unter den bekannten Basen scheint mir das neuentdeckte Paramorphin am ehesten geeignet zu seyn, Aufschlüsse über die Natur dieser Körper geben zu können. In trocknem salzsaurem Gase wird es augenblicklich zersetzt, in Salmiak und einem harzartigen Körper, der alle Fähigkeit verloren hat, salzartige Verbindungen zu bilden, in wässriger Salzsäure und andern Säuren gelöst, gibt es hingegen, wie man weiſs, wohl characterisirteSalze. *Das wasserfreie salzsaure Salz dieser Basis existirt demnach nicht.*

Notiz über die rationelle Formel der Hippursäure;

von *Pelouze.*

Behandelt man destillirtes Bittermandelwasser oder ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Blausäure mit Salzsäure, so erhält man eine sehr merkwürdige Säure, deren Existenz

von **Winkler** bezeichnet wurde und auf welche **Liebig** die Aufmerksamkeit aller Chemiker zog.

Die Zusammensetzung dieser Säure, ihre Reactionen, selbst ihre Bereitungsweise, zeigen bis zur Gewiſsheit, daſs sie aus Benzoylwasserstoff und Ameisensäure gebildet ist. Man sieht in der That, um nur von ihrer Bildung durch das Zusammenbringen von Salzsäure mit Bittermandelwasser zu reden, daſs die in letzterem enthaltene Blausäure durch die Salzsäure und das Wasser zersetzt wird in Salmiak und in Ameisensäure, die sich alsdann mit dem Benzoylwasserstoff vereinigt, um die Formobenzoylsäure zu constituiren. Diese Erklärung ist ebenso einfach als genau: die mit dem Bittermandelöl nicht verbundene, sondern nur gemengte Blausäure, verhält sich, als wäre sie blos in Wasser aufgelöst, und ich habe im Jahr 1831 gezeigt, daſs mehrere Säuren und vorzugsweise Salzsäure und Schwefelsäure, sie in Ammoniak und Ameisensäure umwandeln. Meine Erfahrungen in dieser Hinsicht wurden von **Serullas** bestätigt.

Die rationelle Formel der Formobenzoylsäure ist also: $C_{14} H_{10} O_2 H_2 + C_2 H_2 O_3$, d. h. sie besteht aus einem Atom Benzoylwasserstoff und einem Atom Ameisensäure *).

Vor wenigen Jahren wurde von **Liebig** und von **Dumas** und **Peligot** die Zusammensetzung der Hippursäure ausgemittelt. Die Analysen dieser Chemiker führten alle zu der Formel $N_2 C_{18} H_{16} O_5 + H_2 O$; allein keiner der Versuche, die über die Betrachtungsweise ihrer Constitution gemacht wurden, hatte Erfolg; auch spreche ich nicht davon. Ich führe nur an, daſs **Liebig** seit der Entdeckung der *Formobenzoylsäure* vermuthet, daſs viele Säuren, wozu er auch die Hippursäure zählt, wohl wie diese letztere, Verbindungen von mehreren unmittelbaren Prinzipien seyn könnten.

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII. S. 321.

Vor Jahren schon hat Chevreul vorgeschlagen, das Stearin, Margarin und Olein zu betrachten als unmittelbar gebildet aus Fettsäure und Glycerin. Alle Erscheinungen der Seifenbildung stehen mit dieser Ansicht im Einklang und gegenwärtig zweifelt kein Chemiker, daſs sich unmittelbare Prinzipien der organischen Natur unter sich verbinden können.

Die Hippursäure gehört zu dieser sonderbaren Klasse von Verbindungen; ihre empirische Formel $N_2\ C_{18}\ H_{16}\ O_5$ kann zerlegt werden in $C_{14}\ H_{10}\ O_2\ H_2 + N_2\ C_2\ H_2 + C_2\ H_2\ O_3$, was gleiche Atome Bittermandelöl, Blausäure und Ameisensäure ausdrückt. Die Einfachheit dieser Verhältnisse und die schon bekannte Existenz mehrerer Verbindungen von Benzoylwasserstoff mit Säuren lieſsen mich ahnen, daſs dieſs in der That die wirkliche rationelle Formel der Hippursäure sey und bald bestätigte der Versuch auf die glücklichste Weise eine zuerst rein theoretische Herleitung.

Wenn man eine Auflösung von Hippursäure mit Manganhyperoxyd und sehr verdünnter Schwefelsäure kocht, so entsteht eine beträchtliche Entwickelung von Kohlensäure und die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von reiner Benzoesäure ab; schwefelsaures Ammoniak hält sie in Auflösung.

Diese merkwürdige Reaction erklärt sich mit groſser Leichtigkeit: die in der Hippursäure fertig gebildete Blausäure liefert mit verdünnter Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak, das in den Flüssigkeiten bleibt, und Ameisensäure; letztere verwandelt sich aber, durch den Sauerstoffüberschuſs des Manganhyperoxyds zersetzt, in Wasser und Kohlensäure: daher die Entwickelung dieses Gases, das zwei Quellen hat, die auf Kosten des Wassers und der Blausäure erzeugte, und die in der Hippursäure präexistirende Ameisensäure.

Was den Benzoylwasserstoff betrifft, so wird er durch

das Manganhyperoxyd gleichfalls oxydirt und vollständig in Benzoesäure umgewandelt. Diese letztere befindet sich im freien Zustande in der Flüssigkeit, da sich darin zu gleicher Zeit Schwefelsäure vorfindet, die ihr das Manganoxydul entzieht und da sie in der Kälte sehr wenig löslich ist, so fällt sie beim Erkalten der Flüssigkeit fast vollständig nieder.

Die Hippursäure ist demnach eine ganz nach Art der Formobenzoylsäure zusammengesetzte Säure, wie dies der angeführte Versuch zeigt: alle Eigenthümlichkeiten, die man von dieser Säure kennt, erklären sich einfach nach dieser Betrachtungsweise. Ich werde die Ehre haben der Academie in kurzem andere Resultate über diese Säure mitzutheilen; ich will nur noch anführen, daſs die Erzeugung der Benzoesäure nach der angegebenen Methode so reichlich ist, daſs die beste und vielleicht ökonomischste Bereitungsweise einer reinen Benzoesäure darin besteht, den Pferdeharn abzudampfen, daraus rohe Hippursäure zu gewinnen, und sie mit einem Gemenge von Wasser, Schwefelsäure und Manganhyperoxyd zu behandeln.

Untersuchungen über die Producte der Zersetzung des Cyans in Wasser;

von *Pelouze* und *Richardson* *).

Die Chemie besitzt bis jetzt nur sehr unvollkommene Kenntnisse über die Veränderungen, welche eine wässerige

*) Diese Notiz ist der erste Theil einer Arbeit, die wir über die Veränderung mehrerer, der Einwirkung des Wassers und der Wärme unterworfener stickstoffhaltiger Materien und über den Zustand des Stickstoffs in den Kohlen thierischen Ursprungs unternommen haben.

Auflösung des Cyans erleidct, wenn sie unter Lichteinfluſs sich selbst überlassen ist.

Vauquelin, der sich mit diesem Gegenstande 1818 beschäftigte, zeigte, daſs sich bei Einwirkung des Cyans auf die Elemente des Wassers, auſser Ammoniak und einer eigenthümlichen schwarzen Substanz, drei entschiedene Säuren bilden, Kohlensäure, Blausäure und eine neue Säure, die er als aus Cyan und Sauerstoff bestehend betrachtet.

Die Meinung von Vauquelin über die Natur dieser letzteren Substanz stützte sich auf theoretische Ansichten, denn er hatte seine neue Säure nicht isolirt, noch eine ihrer Verbindungen untersucht.

Die Erfahrungen, welche wir nun mittheilen wollen, berechtigen uns zu der Aussage, daſs sich Vauquelin geirrt hat, als er die Bildung der Cyansäure durch Zersetzung des Cyans in Wasser ankündigte, und daſs die Materie, die er als cyansaures Ammoniak betrachtet, ein Gemenge von Harnstoff und kleesaurem Ammoniak war.

Eine auf gewöhnliche Weise bereitete wässerige Cyanlösung wurde dem Lichte ausgesetzt, bis der Geruch des Cyans verschwunden war. Die neue Flüssigkeit roch stark nach Blausäure, war schwach gelblich und neutral. Eine schwarze, flockige, leichte Substanz hatte sich in ihrem untern Theile angesammelt. Sie wurde auf ein Filter gebracht, und mit destillirtem Wasser von allen fremdartigen löslichen Theilen befreit. Nach dieser Reinigung war sie wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, löslich dagegen in Essigsäure und in kaustischen Alkalien und fähig mit Basen wirkliche Salze zu bilden.

Die geringe Quantität, mit der es uns zu arbeiten möglich war, erlaubte uns nicht, sie so genauen und vielfachen Versuchen zu unterwerfen, als wir gewünscht hätten; indessen haben wir, nach der Analyse ihrer Verbindung mit Sil-

beroxyd, Grund zu glauben, daſs ihre wahre Zusammensezzung durch die Formel N_8 C_8 H_8 O_4 ausgedrückt wird.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde gekocht, und der Dampf in Kalkwasser geleitet; es erzeugte sich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der keinen Zweifel über die Bildung der Kohlensäure während der Zersetzung des Cyans in Wasser lieſs.

Während der Concentration fand aus der übrigen Flüssigkeit eine sehr merkliche Entwickelung von Ammoniak und Blausäure Statt.

Der ausgetrocknete Rückstand hatte eine schwachgelbe Farbe, einen salzigen, piquanten Geschmack. In Berührung mit Alkohol schied er sich in fast gleiche Theile. Der darin lösliche Theil besaſs alle Eigenschaften des *Harnstoffs;* der in Alkohol unlösliche Rückstand war *kleesaures Ammoniak.* Die Analyse dieser beiden Substanzen und die ausführliche Untersuchung ihrer Eigenschaften lieſsen uns keinen Zweifel über ihre Erzeugung bei der freiwilligen Zersetzung des wäſsrigen Cyans. Wenn Vauquelin die begonnene Untersuchung der Producte dieser Reaction verfolgt hätte, so würde er vielleicht zuerst die wunderbare Entdeckung gemacht haben, die Wöhler 5 Jahre später über die künstliche Bildung einer thierischen Materie machte; allein die geringe Menge an Substanz, die er zu seiner Disposition hatte, erlaubte ihm nicht einen Gegenstand vollständig zu analysiren, auf den er in der Folge nie wieder zurückkam.

Es ist sehr sonderbar, eine Substanz von einer einfachen Zusammensetzung wie das Cyan, eine Substanz, die durch ihr Verhalten im chemischen System nicht neben, sondern selbst in die Mitte der chemischen Elemente zu reihen ist, bei ihrer Reaction auf das Wasser so viele besondere Producte erzeugen zu sehen. Nehmen wir für die schwarze Materie die Formel N_8 C_8 H_8 O_4 an, so können wir die Zer-

setzung des Cyans in Wasser durch nachstehende Gleichung verdeutlichen:

1 Atom	Harnstoff	N_4	C_2	H_8	O_2
6 —	Blausäure	N_6	C_6	H_6	
4 —	Kohlensäure		C_4		O_8
2 —	Ammoniak	N_2		H_6	
1 —	kleesaur. Ammon.	N_2	C_2	H_8	O_4
1 —	schwarze Substanz	N_8	C_8	H_8	O_4
		N_{22}	C_{22}	H_{36}	O_{18}.

Ueber die Zusammensetzung des Naphtalins;

von *A. Woskresensky.*

In den letzten Zeiten sind ausgezeichnete Männer bemüht gewesen, die Zusammensetzung und die wichtigsten Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers zu untersuchen. Allein noch immer ist man nicht im Stande, alle seine Verbindungen wissenschaftlich zu erklären; ja selbst die Hauptfrage: die Zusammensetzung des Naphtalins, ist noch immer nicht genügend beantwortet.

Nach den Analysen der Hrn. Faraday und Laurent würde das Naphtalin durch folgende Formel repräsentirt:

$C_5 =$	382,175	4,219	93,870
$H_4 =$	24,959	0,275	6,130
	407,134	4,494	100,000

Die letzte Arbeit des Hrn. Mitscherlich über diesen Gegenstand und die Versuche des Hrn. Dumas über das specifische Gewicht des Dampfes von Naphtalin scheinen auch dieselbe Meinung zu bestätigen; allein wenn man die Sache

genauer betrachtet, so ist es unmöglich, sich einiger Zweifel zu erwehren. Der Natur dieser Analysen nach erhält man stets mehr Wasserstoff, und weniger Kohlenstoff, als die theoretische Zusammensetzung voraussetzt; allein bei der Verbrennung von Naphtalin bekommt man immer einen nicht unbedeutenden Ueberschuſs von Kohlenstoff. Eine Analyse von Hrn. Mitscherlich hat gegen 2 % Kohlenstoff mehr gegeben.

Diese Betrachtungen haben den Hrn. Liebig bewogen, mich zu beauftragen, einige Versuche darüber anzustellen.

Das Naphtalin, welches ich zu meinen Versuchen gebraucht habe, wurde durch Destillation des Theeres der Frankfurter Gas-Beleuchtungs-Anstalt gewonnen. Durch Krystallisation aus Alkohol und mehrmals wiederholte Sublimation habe ich es in schneeweiſsen Blätterchen erhalten.

Die Analysen der auf diese Art gereinigten Substanz haben folgende Resultate gegeben:

	gr.			gr.	Proc.	Proc.
I.	0,3302	Npht. gab.:	H_2O	= 0,194	H = 6,528	C = 94,625
			CO_2	= 1,130		
II.	0,5305	— —	H_2O	= 0,3005	H = 6,289	C = 94,598
			CO_2	= 1,815		
III.	0,3328	— —	H_2O	= 0,161	H = 5,383	C = 95,0268
			CO_2	= 1,142		
IV.	0,3283	— —	H_2O	= 0,1815	H = 6,142	C = 93,668
			CO_2	= 1,1122		
V.	0,2757	— —	H_2O	= 0,152	H = 6,206	C = 94,395
			CO_2	= 0,9412		
VI.	0,269	— —	H_2O	= 0,158	H = 6,526	C = 94,494
			CO_2	= 0,919		

Bei den folgenden Analysen war die angewandte Menge der Substanz nicht gewogen, um das hygroscopische Wasser aus dem Kupferoxyd austreiben zu können.

VII. — Npht. gab.: $H_2O = 0{,}2198$, $CO_2 = 1{,}3345$ } $H = 6{,}060$ .. $C = 93{,}94$

VIII. $H_2O = 0{,}0458$, $CO_2 = 0{,}320$ } $H = 5{,}440$ .. $C = 94{,}560$

Das Mittel: H = 6,072 C = 94,4133 Proc.

Wenn man diese Zahlen auf Atome berechnet, so erhält man:

			Proc.
C_4 =	305,740	3,3744	94,231
H_3 =	18,71925	0,2064	5,769
	324,45925	3,5816	100,000

oder:

C_3 =	229,305	2,5308	94,839
H_2 =	12,4795	0,1376	5,161
	241,7845	2,6684	100,000

Die erste Formel enthält etwas weniger Kohlenstoff, und die zweite etwas mehr. — Aus den oben angeführten Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daſs die letzte Formel: C_3 H_2 am besten die Zusammensetzung des Naphtalins ausdrückt.

Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daſs die zuverlässigsten Analysen immer die höchsten Zahlen für Kohlenstoff geben.

In diesem Fall wird das Naphtalin isomerisch seyn mit Idrialin, welcher nach der Analyse *) des Hrn. Dumas, auch aus C_3 H_2 besteht, und es ist höchst wahrscheinlich, daſs die Zusammensetzung des Paranaphtalins, Schererits, Pyrens **), u. m. A. gerade dieselbe ist.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch versucht das specifische Gewicht des Dampfes von Naphtalin zu bestimmen. Es ist gleich 4,571, und das Gewicht des Liters Dampfes ist 5,939 gr. nach folgendem Versuche:

*) Ann. d. Pharm. V. 17.

**) L'Institut, 1838 No. 228.

Gewicht des Ballons m. trockner Luft	=	39,9078	
— — — Dampf v. Napht.	=	40,483	
Capacität des Ballons —	=	324,03	c. c.
Temperatur des Dampfes —	=	247°	C.
Barometer —	=	329,1	Lin.
Thermometer —	=	8,5°	C.

Nach einem andern Versuch betrug das spec. Gewicht 4,672.

Nach der Bestimmung von Hrn. Dumas ist die Dichtigkeit des Dampfes des Naphtalins 4,528, und das Gewicht des Liters Dampfes gleich 5,882.

Diese Zahlen stimmen mit keiner von den zuletzt angeführten Formeln überein, und deſshalb konnte ich keine Anwendung von ihnen machen.

Zweite Abtheilung.

Physiologie, Naturgeschichte.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut;

von *Louis-René Le Canu.* *)

(Auszug einer der medicinischen Facultät zu Paris vorgelegten Thesis.)

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Einige Betrachtungen über das Blut; summarische Angabe des Plans dieser These.

Das Blut ist die bei den Mammiferen, Vögeln, Reptilien,

*) Wir geben die Abhandlung des Hrn. Le Canu, der Wichtigkeit des Gegenstandes, und der groſsen Zahl neuer und merkwürdiger Beobachtungen und Entdeckungen wegen, die sie enthält, in ihrer ganzen Ausdehnung wieder. D. R.

Fischen und Anneliden rothe, bei den Mollusken, Crustaceen, Arachniden, Insecten und Zoophyten farblose Flüssigkeit, deren Functionen darin bestehen, die verschiedenen Theile der belebten Wesen zu ernähren und zur Bildung der Producte beizutragen, welche von gewissen ihrer Organe secernirt werden. Um diese Functionen auszuüben, durchdringt es das mehr oder weniger lockere Gewebe der Zoophyten, das mit Circulations-Apparaten versehene Ernährungs-Parenchym der Insecten; und bei den anderen Thieren durchläuft es ein mehr oder weniger complicirtes Kreislauf-System. Bei den Anneliden oder Würmern circulirt es in einem doppelten Gefäſssystem; bei den Crustaceen wird es von einer Art Heerd, der in dem Rücken sich befindet, in die auf den Seiten oder dem hinteren Theile des Körpers liegenden Kiemen vertheilt, und kehrt zu dem Ausgangspunkt durch einen langen Vertebral-Canal zurück. Bei den Arachniden gehen von einem Dorsal-gefäſse aus durch den ganzen Körper Arterienäste, welche das Blut fortführen und es nimmt Venen auf, die bestimmt sind, es wieder zurückzuführen. Bei den Mollusken geht das Blut von einem gemeinschaftlichen Centrum, *Herz*, aus, vertheilt sich mittelst Arterien durch die ganze Masse des Körpers, kehrt zum Herzen in anderen Gefäſsen, den Venen, zurück, und geht wieder von diesem in die Arterien über, nachdem es tiefe Modificationen erlitten hat, sey es von Seiten der atmosphärischen Luft in einer Lungenhöhlung, sey es von Seiten der Luft und des Wassers auf häutigen Blättern, die innerhalb oder auſserhalb des Körpers sich befinden. Bei den Mammiferen, welche ein Herz mit vier Höhlungen besitzen, zwei rechts und zwei links übereinanderliegend, geht es von der linken unteren Herzkammer (linken Ventrikel) in die Aorta, von da in das Capillarsystem über, dann in die Venen, kehrt zum Herzen zurück in die obere rechte Höhlung (rechtes Herzohr), dann in die untere rechte Herzkammer und wird

mittelst Muskelcontractionen durch die Lungenschlagader in die Lungen getrieben; beim Austreten durch die Lungenvenen geht es nach und nach zuerst in das linke Herzohr, dann in den linken Ventrikel, um seinen Kreislauf von neuem zu beginnen. Dieselbe Circulation findet bei den Vögeln statt; bei ihnen sind die Bewegungen des Blutes unendlich rascher, wegen der gröſseren Ausdehnung der Respiration, welche den Luftzutritt sehr erleichtert. Auch bei den Reptilien findet sich dieselbe Art der Circulation, nur ist ihr Herz so eingerichtet, daſs bei jeder Contraction nur ein Theil des venösen Blutes in die Lungen getrieben wird, während das übrige sich mit dem arteriellen Blute mischt, ohne verbessert zu werden.

Bei den Fischen endlich, deren Herz nur einen einzigen Ventrikel und ein Herzohr zeigt, geht die ganze Menge des venösen Blutes vom Ventrikel in die Kiemengefäſse, wird daselbst arteriell, dringt durch den ganzen Körper und kehrt durch das Herzohr zum Ventrikel zurück.

Das vollständige chemische Studium dieser Flüssigkeit umfaſste nothwendig das der Verschiedenheiten, welche sie in den verschiedenen Theilen des Circulationsapparates von allen Thieren darbietet oder darbieten kann, eben so auch die Modificationen, welche sie bei ihnen in den so verschiedenen Lebensbedingungen erleiden kann. Es müſste beim gesunden Menschen z. B. die Zahl, die Natur und das Verhältniſs der Bestandtheile des Blutes, bei dem Austritt sowohl, wie auch bei dem Eintritt in die Lungen bestimmt werden; man sollte vergleichungsweise das, sehr wahrscheinlich identische Blut untersuchen, welches die Jugularvenen von dem Kopfe, die Cruralvenen von den unteren Extremitäten, die unteren Schlüsselvenen von den oberen Extremitäten zurückführen, eben so das sehr wahrscheinlich verschiedene Blut, welches die Pfortader, die oberen Leber-

venen und die linke untere Schlüsselvene enthalten; dann auch das arterielle und venöse Blut von an Geschlecht, Alter und Temperament verschiedenen Individuen vergleichen und eine gleiche Reihe von Versuchen mit dem Blute von Individuen in verschiedenen pathologischen Zuständen wieder anstellen.

Es bieten in der That das arterielle Blut, vorzugsweise bei seinem Austreten aus den Lungen, und das venöse Blut bei seinem Eintritte in die nemlichem Lungen, in ihrer ganzen Reinheit, das erstere seine primitive, das zweite seine endliche Constitution dar. Das Blut der Pfortader läſst am besten auf die Veränderungen schlieſsen, welche es in dem unter dem Zwerchfell befindlichen Antheil des Digestivapparates erlitten hat. Das Blut der oberen Lebervenen ist in gewisser Art das Residuum der Gallensecretion, bewirkt auf Kosten der Materien, welche die Pfortader und die Leberarterien zur Galle führten.

Das Blut der linken unteren Schlüsselvene, in dem Antheil, welcher die Fortsetzung des Brustgangs bildet, ist mit allen den Materien beladen, welche die chylusführenden Gefäſse aus dem Darmkanal ausgezogen haben. Es ist endlich fast unmöglich, daſs nicht das Geschlecht, Alter, Temperament, Ernährungsweise und der pathologische Zustand beträchtliche Aenderungen in der Zusammensetzung des Blutes der Individuen herbeiführen.

Ich habe die feste Ueberzeugung, daſs ein Tag kommen wird, wo die Analyse dieser Flüssigkeit uns Anzeichen von äuſserster Wichtigkeit über unsere Constitution, unser Temperament, Gesundheitszustand, die Beschaffenheit unserer krankhaften Affectionen, die Wirkungsweise unserer Nahrungsmittel und gewisser Medicamente liefern wird.

Diese Thesis zerfällt in 4 Abtheilungen: die erstere untersucht bei dem gesunden Menschen die Zahl, die Beschaf-

fenheit und die Vertheilungsweise der unmittelbaren Bestandtheile des venösen Blutes; die zweite bestimmt das Verhältniſs dieser Bestandtheile des venösen Blutes in den verschiedenen Bedingungen des Geschlechts, Alters, Temperaments und Ernährung; in der dritten wird zuerst das arterielle Blut mit dem venösen, dann das Blut der Capillargefäſse der Pfortader und der Placenta verglichen. Die vierte endlich beschäftigt sich mit der Untersuchung des Bluts in mehreren pathologischen Zuständen.

Erste Abtheilung.

I. Capitel.

Feststellung der Zahl und der Natur der in dem venösen Blute enthaltenen Materien.

Die Zusammensetzung des Venenbluts aus der Armkrümmung, welches man als Typus des venösen Blutes in seinem gröſstmöglichen Zustande der Einfachheit nehmen kann, weil das arterielle Blut der Hand, bevor es in die Venen der Armkrümmung gelangt, keine Secretionsorgane durchläuft, ist sehr complicirt.*)

Die Materien, deren Vorhandenseyn in dem venösen Blute im normalen Zustande gegenwärtig von fast allen Chemikern angenommen wird, sind folgende 26.

1) Sauerstoff; 2) Stickstoff; 3) Kohlensäure (alle 3 im unverbundenen Zustande); 4) Eisen; 5) Chlornatrium;

*) Der Verf. führt hier die von verschiedenen Chemikern und zu verschiedenen Zeiten in dem Blute aufgefundenen Substanzen auf, deren Zahl sich auf 45 beläuft, welche sich aber nach den meisten gegenwärtigen Chemikern auf 26 zurückführen lassen, da der Auffindung der übrigen 19 sehr wahrscheinlich entweder irgend ein Irrthum oder Verwechslung der Materie mit einer andern, schon bekannten, zu Grunde liegt. Dahin gehörte namentlich Mangan, Kupfer, Galle, Harnstoff, Cruorin, Tomellin, Erythrogen u. s. w.
Anm. d. Uebers.

6) Chlorkalium; 7) Salzsaures Ammoniak; 8) Schwefelsaures Kali; 9) Kohlensaures Natron; 10) Kohlensaurer Kalk; 11) Kohlensaure Magnesia; 12) Phosphorsaures Natron; 13) Phosphors. Kalk; 14) Phosphors. Magnesia; 15) Milchsaures Natron. 16) Natronseife mit fixen fetten Säuren; 17) Salz mit flüchtiger riechender Fettsäure; 18) Phosphorhaltige fette Materie, analog der des Gehirns; 19) Cholesterin; 20) Serolin; 21) Faserstoff (*Fibrin*); 22) Eiweiſs; 23) Gelber Farbstoff; 24) Rother Farbstoff; 25) Extractive Materien; 26) Wasser.

II. Capitel.

Von dem Eisen und dem rothen Farbstoff des venösen Blutes.

Ueber die Gegenwart des Eisens in dem Blute lassen uns zahlreiche Arbeiten keinen Zweifel. Sein Verhältniſs im menschlichen Blute schien Menghini selbst so beträchtlich, daſs er die Hoffnung blicken läſst, daraus eines Tages Nägel, Degen und Instrumente jeder Art zu verfertigen. „Non desperavim ex humano sanguine et clavos et enses et instrumenta omni genere cudi posse.“

Deyeux und Parmentier hatten die ingeniöse Idee zur Verewigung des Andenkens berühmter Männer von dem aus ihrem Blute erhaltenen Eisen, Medaillen schlagen zu lassen. Es ist eben so gewiſs, daſs das Eisen des Blutes sich nach dem Gerinnen vollständig in dem Blutkuchen wieder findet. Ist aber das Eisen des Blutes dem Farbestoff inhärent? macht es eine Verbindung damit aus und findet es sich demnach in dem Blutkuchen, weil dieser den Farbstoff selbst enthält? oder ist es nur ein Begleiter des Blutkuchens, bloſs weil es durch den Faserstoff auch eingeschlossen wird, sey es nun als Oxyd, als phosphorsaures Salz oder in Verbindung mit irgend einer organischen Materie? Hierin widersprechen sich die Chemiker.

Man entzieht dem Blute einen Farbstoff, der ein beträchtliches Verhältniſs Eisen enthält — nach Berzelius, durch Zerschneiden des Blutkuchens in dünne Scheiben und Verbreiten auf Flieſspapier bis zur völligen Entfernung des Blutwassers und Trocknen; — nach Engelhart durch Verdünnen einer Auflösung, die 10 Proc. trockenes Blut enthält, mit 10 Th. Wasser, Erhitzen auf 52° R., und Trocknen der sich absetzenden Flocken; — nach Le Canu, wenn man zu dem geschlagenen Blut einen schwachen Ueberschuſs von basisch essigsaurem Bleioxyd setzt, — das den gröſsten Theil des Eiweiſses niederschlägt, — filtrirt, den Ueberschuſs des Bleies durch schwefelsaures Natron entfernt, wieder filtrirt, der Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, das erzeugte Coagulum nach dem Trocknen mittelst kochendem Alkohol von den löslichen Antheilen befreit, die sauren Flüssigkeiten mit Ammoniak übersättigt, die niedergeschlagenen rothen Flocken zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser wäscht, und sie endlich trocknet.

Berzelius, Engelhart und Le Canu schlieſsen hieraus, daſs das Eisen des Blutes vollständig dem Farbstoffe angehört und ihm wesentlich inhärirend ist.

Nach den Verfahren von Brande, Vauquelin und Sanson soll man dagegen ein von Eisen vollkommen freies Blutroth erhalten, woraus geschlossen wird, daſs das Eisen des Blutes dem Farbstoffe nicht angehöre.

Es scheint unmöglich, aus solchen Resultaten eine übereinstimmende Folgerung zu ziehen, auch glaubten die Physiologen, sich auf die einen oder die anderen stützen zu können um entgegengesetzte Theorien zu bestreiten oder aufrecht zu erhalten. Eine genauere Prüfung führt uns indessen zu dieser gleichförmigen Folgerung, da sie uns den Beweis liefert, daſs Vauquelin, Brande und Sanson die Möglichkeit ein von Eisen freies Blutroth darzustellen nur annehmen, weil sie das nach ihren Verfahren erhaltene nicht unter Bedingun-

gen unterſuchten, die zur Auffindung des Eiſens, welches ſie enthalten konnten, wirklich günſtig waren.

Es wurde durch ſpätere Verſuche von Berzelius und mir erwieſen, daſs das Blutroth von Brande, Vauquelin und Sanson Eiſen enthält, welches in der Aſche nachgewieſen werden kann. Man kann nach dem Verfahren von Sanson, mittelſt gewiſser Maaſsregeln welche anzuführen er vernachläſsigt hatte, einen von Eiſen vollkommen freien Farbſtoff erhalten, es läſst ſich daraus aber kein meiner Anſicht widerſtreitender Schluſs ziehen, da ich ſpäter zeigen werde, daſs der Farbſtoff dieſer Methode das Product einer wirklichen Reaction iſt.

Es würde demnach Unrecht ſeyn, wenn man die Verſuche von Vauquelin, Brande und Sanson länger denen von Berzelius, Engelhart und mir entgegen ſtellte und die Möglichkeit annähme, den Farbſtoff und das Eiſen des Blutes iſolirt darzuſtellen. Die nachſtehenden Reſultate machen die innige, ja unauflösliche Verbindung dieſer beiden Körper noch einleuchtender, da ſie darthun, daſs wenn man dem Blute, mittelſt ſehr verſchiedener Manipulationen bald allen, bald nur einen Theil ſeines Farbſtoffes entzieht, man ihm zu gleicher Zeit auch bald alles, bald einen Theil ſeines Eiſens raubt.

Erſter Verſuch. Ich behandelte getrocknetes Blut mit heiſsem Alkohol von 22° B. Der Alkohol färbte ſich ſehr ſtark, und ſetzte beim Erkalten reichliche blutrothe Flocken ab, die nach dem Waſchen, Trocknen und Glühen eine an Eiſenoxyd ſehr reiche Aſche lieferten.

Zweiter Verſuch. Ich brachte Alkohol, dem etwas Ammoniak zugeſetzt war, mit trockenem Blut zuſammen. Das Blut wurde nicht aufgelöſt, ſelbſt nicht merklich entfärbt; der Alkohol färbte ſich aber, und es war leicht, durch Ver-

dampfen der Flüssigkeit und Einäschern des Rückstandes zu bestätigen, daſs sie einen eisenhaltigen Farbstoff enthielt.

Dritter Versuch. Ich kochte getrocknetes Ochsenblut mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren. Ich erhielt 1) einen beträchtlichen, farblosen Rückstand, dessen Asche vollkommen frei von Eisen war, 2) braune Flüssigkeiten, die durch überschüssiges Ammoniak in Roth übergingen, ohne daſs eine Spur von Oxyd niedergeschlagen oder durch Reagentien die Gegenwart des Eisens angezeigt worden wäre, während es durch Verdampfen und Einäschern des Rückstandes leicht darzuthun war, daſs sie viel davon enthielten.

Vierter Versuch. Ich behandelte trockenes Blut mit schwacher, kochender Essigsäure, die eiweiſsartigen Materien lösten sich auf und fielen beim Uebersättigen der sauren Flüssigkeiten mit Ammoniak nieder in Gestalt von weiſsen, in Alkohol, schwefelsäurehaltigem Alkohol, kaltem und kochendem Wasser unlöslichen Flocken; löslich dagegen in Wasser, besonders warmem, dem Essigsäure oder Schwefelsäure zugesetzt war. — Der eisenhaltige Farbstoff blieb vollständig zurück in Gestalt eines schwärzlichen Ueberzugs, der von ammoniakhaltigem Alkohol unter blutrother Färbung aufgelöst wurde.

Fünfter Versuch. Zu geschlagenem Blute setzte ich tropfenweise Schwefelsäure bis das Gemenge zu einer Masse gestand. Das Magma wurde in kaltem Alkohol zertheilt, gepreſst und der Rückstand zu wiederholten Malen mit kochendem Alkohol behandelt. — Auch hier, wie beim dritten Versuche, einen farblosen, eisenfreien Rückstand und braune mit Eisen beladene Auflösungen, die beim Uebersättigen mit Ammoniak blutroth wurden.

Sechster Versuch. Zu geschlagenem Blute wurde tropfenweise Schwefelsäure gefügt, bis das Gemenge gestand.

Die Masse wurde in kaltem Wasser zertheilt, ausgepreſst und die beiden letzten Operationen mehrmals wiederholt. — Wie in dem vierten Versuch erhielt ich saure, farblose, mit Eiweiſs beladene Flüssigkeiten und einen schwarzen, durch Alkalien roth werdenden, sehr eisenreichen Rückstand.

Nachdem durch kritische Untersuchung der schon vorhandenen Thatsachen und durch die Resultate der neuen Versuche, die schwache Grundlage der Schlüsse von Vauquelin, Brande und Sanson dargethan war, wollte ich untersuchen, ob der nach den mannigfachen Verfahren erhaltene Farbstoff des Bluts nicht eine complexe Materie sey und ob er nicht bisweilen durch Einwirkungen zwischen den Materien des Blutes und den zu seiner Darstellung verwendeten mehr oder weniger energischen Reagentien hervorgebracht werde.

Wenn man in der That nur ein wenig die absolute Unmöglichkeit überlegt, durch bloſse Decantation oder Einträukung das Serum vom Blutkuchen zu trennen, so bleibt man überzeugt, daſs der Farbstoff von Berzelius und Brande nicht rein ist. Wenn man ebenso sich an das Verhalten des Eiweiſses und Faserstoffes gegen Mineralsäuren erinnert, von denen man weiſs, daſs sie damit in Wasser lösliche Verbindungen bilden, wenn sie dann von überschüssiger Säure befreit sind, so ist man überzeugt, daſs der Farbstoff von Vauquelin Eiweiſs und Faserstoff enthalten muſs. Bedenkt man, daſs eine wässerige Auflösung von Eiweiſs durch Wärme coagulirt wird, obgleich die Coagulation in einer um so höheren Temperatur Statt findet, je verdünnter die Auflösung ist, so ist man berechtigt, die Gegenwart dieser Substanz in dem Farbstoff von Engelhart anzunehmen und der Analogie nach in dem von Denis, welcher das Waschwasser des abgetropften Blutkuchens auf 60° C. erhitzt. Endlich scheint es, nach dem, was man von der tiefen Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf fast alle organische Materien weiſs, auſser-

ordentlich wahrscheinlich, daſs der Farbstoff von Sanson mehr oder weniger verändert ist.

Wenn man den Farbstoff von Berzelius und Brande, im trockenen Zustand, den Farbstoff von Vauquelin, Engelhart und Denis im Hydratzustande, aber gewaschen mit kaltem Alkohol und gepreſst, mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol heiſs behandelt, so wird man daraus eine beträchtliche Portion völlig eisenfreier eiweiſsartiger Materie isoliren, während sich ein wenig extractiver oder fetter Materie und der Farbstoff, nach Versuch 3, auflösen wird.

Der Farbstoff, den ich unter dem Namen *Globulin* beschrieben habe *), enthält, obschon er viel reiner ist, als die anderen, selbst etwas Eiweiſs, welches schwefelsäurehaltiger Alkohol daraus abscheidet. Er verdankt seine Unreinheit der geringen Löslichkeit des salzsauren Eiweiſses in Alkohol, wenn dieser etwas schwach ist. Von allen Farbstoffen ist bloſs der von Sanson frei von Eiweiſs.

Es ist also festgestellt: 1) das Blut enthält Eisen; 2) das Eisen des Blutes findet sich nach der Coagulation vollständig im Blutkuchen; 3) dieses Eisen scheint der Constitution des Farbstoffes wesentlich zu seyn, da kein bekanntes Verfahren ihn frei von diesem Metalle geliefert hat. 4) Dieser Farbstoff, so wie man ihn nach diesen Verfahren erhält, ist bald ein Veränderungsprodukt, bald und zwar am gewöhnlichsten, gemengt mit fremden Materien, vorzüglich mit Eiweiſs.

III. Capitel.

Darstellung des rothen Farbstoffes des venösen Blutes im reinen Zustande, seine Eigenschaften, Zusammensetzung und vergleichende Untersuchung bei den Mammiferen, Vögeln, Reptilien und Fischen.

Zur Bereitung des Blutfarbstoffes, den ich *Hematosin*

---

*) Journ. d. Pharm. B. XVI. p. 734.

nennen will, (von αιμα, Blut, genit. αιματος) füge ich zu dem vom Faserstoffe befreiten Blute, und vorzugsweise Menschenblut, mit welchem der Versuch besser gelingt, tropfenweise Schwefelsäure, bis das Gemenge, das durch den Säurezusatz braun wird, zu einer Masse gestehit. Das gebildete Magma wird in Alkohol zertheilt, blos um es besser auspressen zu können, und zwischen feiner Leinwand so ausgepreſst, daſs mit dem Alkohol alles ursprünglich im Blute enthaltene Wasser abtropft. Der braune Rückstand wird mit kochendem Alkohol behandelt, mit der Vorsicht die letzteren Flüssigkeiten schwach anzusäuern, bis sich der Alkohol nicht mehr färbt. Man hat also 1) einen reichlichen weiſsen Rückstand; 2) saure, röthlich braune, alkoholische Auflösungen, die ausser anderen Substanzen den rothen Farbestoff enthalten.

Diese alkoholischen Auflösungen werden sich selbst überlassen, nach dem völligen Erkalten filtrirt, wodurch ein geringer eiweiſsartiger Absatz entfernt wird, mit Ammoniak übersättigt, von neuem filtrirt um den gröſseren Theil des gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und noch ein wenig Eiweiſs zu isoliren, endlich bis zur Trockene destillirt. Der Rückstand dieser Destillation besteht nun der Hauptsache nach aus Farbstoff, salzigen extractiven und fetten Materien; er wird nach und nach durch Wasser, Alkohol und Aether von allen in diesen drei Vehikeln löslichen Theilen erschöpft, und durch Alkohol, der ohngefähr 5 Proc. flüſsiges Ammoniak enthält, wieder aufgenommen. Man filtrirt zum drittenmale, destillirt oder verdampft die Auflösungen und der nun erhaltene, mit destillirtem Wasser gewaschene und dann getrocknete Rückstand constituirt den reinen Farbstoff.

Das Hematosin ist fest, geruch- und geschmacklos, matt und braun, wenn es wie eben angeführt erhalten wurde; es besitzt Metallglanz und schwarz-röthliche Farbe, die an das Rothgültigerz der Mineralogen erinnert, wenn es durch

Verdampfen seiner ammoniakalischen alkoholischen Auflösung im Wasserbade dargestellt wurde. In Wasser, schwachem oder concentrirtem Alkohol, Schwefeläther, Essigäther und Terpentinöl ist es weder in der Kälte noch in der Wärme löslich. Wasser, Alkohol und Essigäther, die eine sehr geringe Menge ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron enthalten, lösen es leicht unter blutrother Färbung. Wie groſs auch immer das Verhältniſs des Farbstoffes zu dem des Ammoniaks, Kali's oder Natrons sey, so tritt nie Sättigung ein. Schwach mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerter Alkohol löst es gleichfalls mit groſser Leichtigkeit, färbt sich aber braun und wird durch Uebersättigung der Säure wieder blutroth. Alkohol von 36°, und noch besser Alkohol von 22°, löst es vermittelst schwefelsaurem Natron. Es scheint dagegen durch dieses Salz nicht in Wasser löslich zu werden. Aus seiner Löslichkeit in schwachem Alkohol durch Hülfe des schwefelsauren Natrons und ohne Zweifel auch anderer Salze, läſst sich begreifen, warum die rothen Flocken, welche Alkohol von 22° beim Erkalten absetzt, wenn man ihn mit trokkenem Blut gekocht hat, (Kap. II. Versuch 1.) sich darin nicht wieder vollständig auflösen. Die in dem Blute enthaltenen Salze bedingen zuerst die Auflösung des Farbstoffes; da aber der erkaltete Alkohol sie zurückhält, so theilen sich die abgeschiedenen Flocken in Eiweiſs, das sich auflöst, und in Hematosin, das sich nicht auflöst, wenn man sie durch neuen Alkohol von 22° wieder aufnehmen will; auch ist die Auflösung vollständig oder was dasselbe ist, der unlösliche Absatz verschwindet, wenn man dem Alkohol ein wenig schwefelsaures Natron zusetzt. Durch Wasser wird das Hematosin aus den sauren alkoholischen Auflösungen vollständig und ohne Veränderung niedergeschlagen. Aus der ammoniakhaltigen alkoholischen Auflösung wird es durch Wasser nicht präcipitirt. Nimmt man viel Wasser, so findet man, daſs beim Verdampfen durch den längeren Einfluſs des Alka-

li's und besonders des kochenden Wassers das Hematosin eine Veränderung erlitten hat; es ist dann in ammoniakhaltigem Alkohol unlöslich, hat seine ursprüngliche Färbung gegen eine grünliche vertauscht, wenigstens im Hydratzustande, in der Art, daſs es alsdann ganz den grünlichen Flocken gleicht, welche das mit Wasser sehr verdünnte Blut beim Erhitzen abscheidet.

Mischt man seine saure alkoholische Auflösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eiweiſs in schwachem Alkohol bis zur Uebersättigung, so schlägt sich fast aller Farbstoff mit dem Eiweiſs in Gestalt von schön rothen Flocken nieder, die durch wiederholte Behandlungen mit ammoniakhaltigem Alkohol nicht vollständig entfärbt werden können, so hartnäckig hält diese Art Lack ihren Farbstoff zurück. *Die Materie, die ich unter dem Namen* Globulin *beschrieben habe, war bestimmt eine Verbindung dieser Art.*

In Wasser suspendirtes Hematosin wird durch Chlor zerstört; weiſse in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flokken fallen nieder, und die überstehende Flüſsigkeit läſst durch Reagentien Eisen erkennen. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht auf. Sie verändert es tief, entzieht ihm Eisen und wandelt es fast gänzlich in eine schwarze, eisenhaltige Materie um, die in ammoniak- oder schwefelsäure-haltigem Alkohol unlöslich ist.

Mit 6 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst es es ebenfalls nicht; sie entzieht ihm auch Eisen, und wandelt es theilweise in eine neue Materie um, die in Alkohol und Aether unter röthlicher Färbung löslich ist, und die durch Einäschern viel Eisenoxyd abscheiden läſst.

Concentrirte Salzsäure wirkt fast eben so darauf wie verdünnte Schwefelsäure.

Das Verhalten des Hematosins gegen Schwefelsäure erklärt, warum das Verfahren von Sanson so wenig Farbstoff liefert, und beweist auſserdem, daſs dieses Verfahren

nur ein verändertes Product liefern kann. Es wird in der That der gröſsere Theil des Hematosins unter dem Einfluſse der concentrirten Schwefelsäure in angesäuertem Alkohol unlöslich, und bleibt später in dem Rückstand; während eine andere Portion, auf welche die Säure weniger unmittelbar wirkt, eine Veränderung erleidet, die der ähnlich ist, welche sie von schwacher Säure würde erlitten haben; sie wird löslich in Alkohol und constituirt den Farbstoff dieses Chemikers.

Durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Kälte unter brauner Färbung aufgelöst, wobei sich rothe Dämpfe entwickeln. In der Wärme wird es bald vollständig zerstört. Der Rückstand der Operation löst sich beim Verdünnen mit Wasser auf; beim Uebersättigen mit Ammoniak schlagen sich röthliche Flocken nieder; das Filtrat wird durch salpetersauren Baryt nicht getrübt.

Löst man anderseits die rothen eisenhaltigen Flocken in reiner Salzsäure, verdampft die Auflösung, zur Verjagung der überschüssigen Säure, zur Trockene, und setzt nach dem Verdünnen mit destillirtem Wasser, Schwefelwasserstoff-Ammoniak in Ueberschuſs zu, so erhält man nach der Filtration eine Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Salpetersäure, durch salpetersauren Baryt keine Schwefelsäure und nach Uebersättigung mit Ammoniak durch dasselbe Reagens keine Phosphorsäure zu erkennen giebt.

Nach der Verpuffung mit Salpeter löst sich der Rückstand in Wasser auf, bis auf einen geringen eisenhaltigen Rückstand. Die schwach mit Salpetersäure übersättigte Auflösung wird durch salpetersauren Baryt nicht getrübt, und nicht durch Ammoniak nach Zusatz des nemlichen Reagens.

Die beiden letzten Versuche beweisen, daſs das Hematosin weder Schwefel noch Phosphor enthält.

In verschlossenen Gefäſsen zersetzt es sich ohne zu schmelzen, stöſst thierisch-brenzliche riechende Dämpfe aus, die

alkalisch reagiren, und erzeugt ein rothes, schon von Vauquelin bemerktes brenzliches Oel; als Rückstand bleibt eine glänzende, wenig voluminöse Kohle, die leicht einzuäschern ist; die Asche ist roth wie Colcothar, ertheilt beim Behandeln mit Wasser demselben keine alkalische Reaction; es bleibt ein röthlicher, in Salzsäure unter gelber Färbung löslicher Rückstand. Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Galläpfeltinktur zeigen in der Auflösung Eisen an. Verdampft man sie fast zur Trockene, so erhält man eine feste, hyacinthrothe und nicht weiſse Materie, wie dieſs eine Auflösung von Eisenphosphat thun würde; sie ist in Wasser löslich und wird durch kleesaures Ammoniak nicht getrübt. Es scheint mir hieraus hervorzugehen, daſs die Asche als aus *Eisenoxyd* bestehend betrachtet werden könne. 100 Th. Hematosin, aus dem Blute verschiedener Individuen dargestellt, lieferten in 4 Versuchen constant 10 Th. Eisenoxyd, was 7,1 Proc. metallischem Eisen entspricht.

Die Homogenität der beschriebenen Substanz geht aus den constanten Verhältnissen des Eisenoxyds hervor, welches man durch Einäscherung erhält.

Es bleibt nun noch zu entscheiden übrig, in welchem Zustande sich das Eisen in dem Hematosin befindet, das, wie wir gesehen haben, in so groſsem Verhältnisse darin enthalten ist.

In dieser Beziehung scheint mir, in Uebereinstimmung mit dem berühmten Verfasser der Theorie der chemischen Proportionen, die Vorstellung die beste, daſs das Eisen sich im metallischen Zustande darin befindet, daſs es eins seiner Elemente vorstellt, gerade so wie der Phosphor, oder auch der Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff eins der Elemente der fetten Materie des Gehirns constituirt.

Mit Unrecht wirft man, wie ich glaube, ein, daſs nach Hrn. Rose, eine groſse Zahl von organischen Materien die Ei-

genschaft haben, wenn man ihre Auflösungen mit einer gewissen Menge von Eisensalz mischt, die Gegenwart dieses Metalls durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar zu machen. **Berzelius** hat gezeigt, daſs man mittelst gewisser Vorsichtsmaſsregeln das Eisen in solchen Mischungen immer wieder finden kann, daſs man es besonders durch Säuren abscheiden kann, was bei dem Hematosin nicht der Fall ist.

Ich untersuchte vergleichungsweise das Hematosin vom Menschen, Ochsen, Pferde, Hühnern, Enten, Fröschen, Karpfen und Makrelen, woraus hervorgeht, daſs seine physischen und chemischen Eigenschaften bei den Thieren von verschiedenen Klassen im Wesentlichen identisch sind. Gleichwohl scheint seine chemische Zusammensetzung nicht constant zu seyn, denn während 100 Th. Hematosin vom Menschen beim Einäschern 10 Th. Rückstand lieferten, erhielt ich in 2 Versuchen mit Hematosin von Ochsen 12,85 und 12,67 Proc. und mit dem von Hühnern nur 8,34 Proc. Asche.

Hiernach würde also das Verhältniſs des Eisens in dem Hematosin des Blutes von Individuen derselben Art nicht abweichen, dagegen variirte es in dem Hematosin des Blutes von Individuen verschiedener Arten und wahrscheinlicher noch verschiedener Klassen. Sollte bei diesen das Geschäft der Hematose, in Beziehung zum Hematosin, nicht analoge Resultate herbeiführen, wegen der unvollkommenen Identität der hierzu vorhandenen Apparate?

Wie dem auch sey, ich glaube aus der vollkommenen Analogie der Eigenschaften, welche der Farbstoff des Menschen-, Karpfen- und Makrelenblutes darbietet, schlieſsen zu können, daſs man nicht, wie **Morin**, die Möglichkeit annehmen darf, auf Leinwand oder Kleidungsstücken die durch Menschenblut hervorgebrachten Flecken von denen durch Fischblut erzeugten zu unterscheiden. Ich mache hierauf die Ge-

richtsärzte aufmerksam, da ihrerseits die kleinsten Irrthümer zu den beklagenswerthesten Folgen führen können.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Vermischte Notizen;

von Prof. Dr. *Otto* in Braunschweig.

Liq. Ammon. caustici.

Die Herausgeber der neuesten Auflage der Preuss. Pharmacopöe haben in der Vorrede den Wunsch ausgesprochen, daſs Sachverständige etwa nöthige Abänderungen mittheilen möchten, um sie für eine folgende Ausgabe benutzen zu können. Diesem Wunsche ist nun bekanntlich von mehreren Seiten gewillfahrt worden. Es fragt sich nun, ob es nicht zweckmäſsiger sey, diese nöthigen Abänderungen und Zusätze etwa alljährlich mit den auf officiellem Wege veröffentlichen Veränderungen der Arzneitaxe bekannt zu machen, anstatt sie bis zur neuen Auflage aufzusparen. Die Preuss. Pharmacopöe ist als Landespharmacopoe des Herzogthums Braunschweig angenommen, ich bin Medicinalassessor für die pharmaceutischen Angelegenheiten, dies zur Rechtfertigung obiger Frage.

Zu den Medicamenten, bei welchen in der genannten Pharmacopöe das specif. Gewicht zwischen zu weiten Grenzen gesetzt ist, gehört auch der Liq. Ammonii caustici. Es ist ein Präparat von 0,965 bis 0,975 spec. Gewicht zugelassen. Bei jenem enthält es 8,5, bei diesem 5,8 Proc. Ammoniak, oder zwei Unzen der Ammoniakflüssigkeit, von dem geringern spec. Gewicht sind drei Unzen von dem andern gleich zu setzen.

Dies kommt ganz besonders bei der Bereitung des Mercurius solubilis Hahnemanni in Betracht, wo eine bestimmte Menge der Ammoniakflüssigkeit vorgeschrieben worden ist. Wenn bei der Darstellung dieses Präparats das spec. Gewicht der Ammoniakflüssigkeit nicht ganz genau angegeben ist, wird es immer besser seyn, so lange von demselben zusetzen zu lassen, als der Niederschlag noch vollkommen schwarz erscheint.

Aurum metallicum divisum s. pulveratum.

Dieses Präparat, welches zum Vergolden von Porzellan und Glas häufige Anwendung findet, wird bekanntlich durch Zersetzung einer Goldchloridlösung mittelst einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür erhalten. Bei der Bereitung desselben fällt es recht in die Augen, welche Verschiedenheit im Producte sich zeigt, je nachdem man die Lösung des Fällungsmittels zu der Lösung, welche den auszufällenden Körper enthält, oder umgekehrt die letztere zu der ersteren gieſst. Setzt man die Eisenoxydullösung zu der Goldchloridlösung, so erhält man, selbst wenn die letztere sehr stark verdünnt ist, einen Goldniederschlag, welcher glänzende Flächen zeigt, gleichsam blättrig ist, und sich aus diesem Grunde zum Vergolden nicht, oder doch gar nicht gut eignet. Giebt man im Gegentheil die Goldchloridlösung zu der verdünnten Eisenoxydullösung, so ist der Niederschlag stets ein ganz feines Pulver. Die Sache bedarf keiner Erläuterung und sie ist auch schon bei andern Niederschlägen besprochen worden, aber da ich für die ausgedehnte Porzellanfabrik in Althaldensleben früher sehr beträchtliche Quantitäten des Goldniederschlags bereitet habe, sie also für diesen speziellen Fall durch die Erfahrung bestätigen kann, und da man in der Regel das nahe Liegende leicht übersieht, wird diese Mittheilung ihres Platzes nicht unwerth seyn.

Sulfur auratum Antimonii.

Der Goldschwefel wirkt brechenerregend, obgleich er nach allen Angaben nur $Sb_2 S_5$ seyn soll. Jch schreibe die brechenerregende Wirkung desselben dem Antimonoxyd zu, welches ich in jedem mir unter die Hände gekommenen Goldschwefel gefunden habe. Man darf nur das Präparat mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser schütteln, um in der abfiltriten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag zu erhalten. Gleichzeitig findet sich immer etwas Schwefelsäure. Ich glaube, daſs der Gehalt an Oxyd durch Oxydation des feuchten Schwefelantimons beim Trocknen in das Präparat kommt. Stieren hat bekanntlich gefunden, daſs selbst Lac Sulfuris in heiſsen Sommertagen und besonders bei Gewitterluft oxydirt wird, bei dem Schwefelmetall geschieht diese Oxydation noch weit leichter.

Der Gegenstand ist für die Arzneikunst von groſser Wichtigkeit, und es wird festzustellen seyn, ob der in den Offizinen vorräthige Sulfur aurat. oxydhaltig oder oxydfrei seyn soll.

Behandelt man den *getrockneten* Niederschlag von Sulf. aurat. mit Wasser und Weinsäure, und süſst man dann gut aus, was sehr leicht geschieht, so oxydirt sich derselbe nun beim Trocknen gar nicht oder doch fast gar nicht.

Ausſüſsen der Niederschläge.

Es ist bekannt, wie schwierig sich sehr hydratische Niederschläge durch Ausſüſsen von den auflöslichen Salzen befreien lassen. Ich ſüſse dergleichen Niederschläge auf gewöhnliche Weise fast vollständig aus, *trockne* sie, und zerreibe sie dann in einem Mörser mit Wasser, bringe sie so auf Filter und ſüſse sie zum zweiten Male aus. Jede Spur der auflöslichen Salze wird nun leicht entfernt, und die Präparate trocknen sehr leicht wieder. Fast nur so kann man z. B. das

Ferrum oxydatum fuscum von dem letzten Hinterhalt an Salzen befreien. Das Verfahren verdient gewiſs auch in vielen andern Fällen angewandt zu werden.

Benutzung des kohlensauren Baryts zu technischen Zwecken.

Duflos beschwert sich im polytechnischen Centralblatte, daſs die Techniker den Werth des kohlensauren Baryts nicht genügend würdigten. Dieses Salz könne gewiſs in vielen Fällen, so z. B. bei der Zuckerfabrikation aus Runkelrüben und aus Stärke den Kalk und die Kreide ersetzen, und der hohe Preis könne keinen Anstoſs abgeben, da durch zweckmäſsigere Bereitungsmethoden dieser um mehr als 75 Procent niedriger werden würde. Jeder Gewerbtreibende, der einen Vortrag über angewandte Chemie gehört hat, wird Duflos erwiedern können, daſs, wenn selbst der Preis des kohlensauren Baryts dem des kohlensauren Kalkes völlig gleich wäre, doch letzterer in dem Verhältniſse von 1133 zu 532, nemlich im umgekehrten Verhältniſse der Atomgewichte beider Körper wohlfeiler ist. Der Preis, multiplicirt mit dem Atomgewichte, gibt caeteris paribus für den Techniker den Maſsstab ab. (Vergl. mein Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe. Stärkezuckerfabrikation Seite 109).

Jod.

Bei den Revisionen der Apotheken ist mir Jod vorgekommen, welchem Eisenhammerschlag beigemengt war, eine Verfälschung, die ich kaum glaublich gehalten hatte. Herr Apotheker Grote fand im Jod eine, wenn ich nicht irre, gegen 90 Gran schwere Masse, die sich aus Jodkupfer und Jodzink bestehend erwies; diese Verunreinigung ist wohl zufällig durch ein hineingefallenes Gewichtsstück verursacht, wie es Grote für

wahrscheinlich hält. Ich stimme ihm vollkommen bei. Das in den Apotheken des Herzogthums Braunschweig vorkommende Jod ist vorzüglich zweierlei Art. Das eine besteht aus sehr trockenen durch Pressen breit gedrückten Stückchen, es wird aus Stuttgart bezogen, verflüchtigt sich vor dem Löthrohre vollständig ohne besondere Färbung der Flamme; das zweite ist weniger trocken nicht gepreſst, verflüchtigt sich bis auf einen kaum bemerkbaren Rückstand, der aber stets zuletzt die Flamme grün färbt. Es ist dieſs letzte wahrscheinlich aus Jodkupfer dargestellt und enthält noch Spuren dieser Verbindung.

Mischung zu Rothfeuer.

Als ich nach Braunschweig kam, wurde die Mischung zu Rothfeuer durch die Herzogl. Hoftheater-Intendantur für hohen Preis von Auswärts bezogen. Man machte es mir zur Ehrensache, dieselbe von gleicher Güte darzustellen. Damals hatte Meyer gerade seine Vorschrift bekannt gemacht, ich glaubte daher die Aufgabe lösen zu können. Aber die Mischung aus 106 salpetersaurem Strontian, 32 Schwefel und Chlorkalischwefel (4 chlorsaures Kali 1 Schwefel) in der zur gehörigen Brenngeschwindigkeit erforderlichen Menge, entsprach meiner Erwartung nicht, indem ihr die Haupterfordernisse, ein ruhiges gleichförmiges Abbrennen und eine tiefrothe Färbung der Flamme abgingen. Nach mehreren Versuchen zeigte sich, daſs diese durch einen gewissen Zusatz von Kohle erreicht werden konnten, und ich kann so bestätigen, was im Septemberheft des vorigen Jahrgangs dieser Annalen mitgetheilt worden ist. Auſser diesem Zusatze von Kohle ist aber zur Erzielung eines allen Anforderungen genügenden Präparates durchaus nothwendig die Zertheilung der Ingredienzien nur bis zu einem bestimmten Punkte zu treiben. Das beste Gemisch wird völlig unbrauchbar und läſst sich nicht oder kaum entzünden, wenn man es sehr fein zerreibt.

Ich liefere jetzt jährlich beträchtliche Quantitäten solcher Mischung zu Rothfeuer an das hiesige Hoftheater und stets hat dieselbe ihrem Zwecke völlig entsprochen. Da der Bedarf an den meisten Theatern nicht unbedeutend ist, und gewöhnlich von den Apothekern bezogen wird, so will ich hier eine kurze Beschreibung meines Verfahrens bei der Bereitung geben, durch welche diese, wie mir scheint, völlig gefahrlos wird, denn es ist möglich und **Stickel** hat es noch neuerlich erfahren, daſs bei unvorsichtigem Arbeiten leicht sehr gefährliche Explosionen statt finden.

Der salpetersaure Strontian wird scharf getrocknet, dann gestoſsen und durch ein mäſsig feines Sieb geschlagen; das chlorsaure Kali wird im Porzellanmörser mit Weingeist befeuchtet zerrieben, durch dasselbe Sieb geschlagen und zum vollständigen Austrocknen auf Papier ausgebreitet; sollte es dabei etwas zusammenballen, so wird es noch einmal durch das Sieb gegeben und das im Siebe Bleibende mit den Fingern zerdrückt. Man mengt nun auf einem geräumigen Tische, an der einen Seite desselben den salpetersauren Strontian mit mit dem chlorsauren Kali mittelst der Hände so innig als möglich, siebt auch wohl durch um den Zweck schneller zu erreichen. An einer andern Stelle des Tisches mengt man dann das Kohlenpulver mit den gewaschenen Schwefelblumen und siebt dies Gemenge, um alle Klumpen zu entfernen, ebenfalls durch. Beide Gemenge lassen sich nun leicht mit den Händen innig mischen, und man erkennt an der Gleichheit der Farbe, wenn die Mischung vollendet ist. Das Präparat ist nun zum Gebrauche fertig. Den Zusatz von Schwefelantimon halte ich für überflüssig. Anstatt der gewaschenen Schwefelblumen kann man auch gewöhnlichen Schwefel anwenden, dieser muſs dann aber durch ein feineres Sieb gesiebt werden. Anfangs nahm ich die gewöhnlichen ungewaschenen (schwefelsäurehaltigen) Schwefelblumen, aber bei der Mengung zeigt

ſich dann ein ſtarker Geruch nach chloriger Säure, und wenn die Maſſe nicht zu gering iſt (ich miſche gewöhnlich 10 Pfund auf einmal), ſo findet eine fühlbare Temperaturerhöhung ſtatt.

Beim Abbrennen darf die Miſchung nicht auf einen Haufen geſchüttet werden, ſondern man muſs ſie am Beſten in einer Blechrinne zu einem Streifen ausbreiten, wenn man eine recht dunkelrothe Färbung wünſcht. Wird nemlich die Hitze beim Abbrennen ſehr bedeutend, was immer der Fall iſt, wenn ſehr groſse Maſſen auf einmal brennen, ſo wird die Flamme faſt weiſs. Man wird immer bemerken, daſs die Färbung beim Anzünden und Verlöſchen am dunkelſten roth iſt. — Ich will es nicht beſtimmt behaupten, aber ich glaube es, daſs das Gemiſch ſich durchs Alter verbeſſert.

Den ſalpeterſauren Strontian bereite ich nach der Liebigſchen Methode. Es werden 3 Th. pulveriſirter Cöleſtin mit 1 Th. Kohlenpulver gemengt, dazu ſo viel Stärkekleiſter gegeben, daſs eine plaſtiſche Maſſe entſteht, aus welcher ich 1 — 1½ Zoll dicke und 5 — 6 Zoll lange Cylinder formen laſſe. Dieſe werden in Papier gewickelt, getrocknet und dann mit Kohlen im Windofen geſchichtet. Sind die Kohlen im ſtarken Glühen, ſo wird der Zutritt der Luft durch Verſchlieſsen des Thürchens und Bedecken der Oeffnung gemäſsigt. Es iſt, wie Liebig bemerkt hat, zur möglichſt vollſtändigen Zerſetzung nicht eine ſo ſehr groſse, aber eine etwas anhaltende Hitze erforderlich. (Bei den Materialien, welche ich hier verarbeite, zeigt ſich immer an den glühend aus dem Ofen genommenen Cylindern ein auffallend ſtarker arſenikähnlicher Geruch.) Das erhaltene Schwefelſtrontium wird in kochendes Waſſer gebracht und durch kohlenſaures Natron in kohlenſauren Strontian umgewandelt, dieſer dann mit Salpeterſäure behandelt. Ich zerſetze das Schwefelſtrontium nicht direct mit Salpeterſäure, weil ich die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf dieſe Säuren fürchte.

Hat die Darstellung des Salzes keine Eile, so erhält man das Schwefelstrontium am wohlfeilsten, wenn man das Gemisch von Cölestin und Kohle (im Tiegel) in einen Töpfer- oder Ziegelofen gibt. Es werden für wenige Groschen beträchtliche Quantitäten geglüht, und die Zersetzung ist fast ganz vollständig.

Ich habe kürzlich auch die von Anthon vorgeschlagene Methode befolgt, nemlich den Cölestin mit Pottasche und Kohle geschmolzen. Diese Methode wird, wie auch schon Anthon bemerkt, da vortheilhaft seyn, wo bedeutend hohe Temperaturen zu Gebote stehen. Ich habe um einige Pfunde der Mischung in einem hessischen Schmelztiegel im Windofen zu schmelzen wenigstens 4 Mal so viel Kohlen als bei der oben erwähnten Methode nöthig gehabt, ohne doch eine solche Schmelzung zu bewirken, daſs die Masse ausgeschöpft werden konnte.

Ueber die Darstellung des Morphins;

von *J. Preuſs* aus Uerdingen.

Opium, am besten gutes Smyrna, wird zerschnitten, und zweimal mit der 4fachen Menge kalten destillirten Wassers ausgezogen. Die filtrirten Auszüge werden bis zum 3fachen des angewandten Opiums verdampft, und sobald die siedende Flüssigkeit vom Feuer entfernt ist, setzt man sogleich Aetzammoniak zu, bis man durch den Geruch dessen bedeutendes Vorwalten erkennen kann. Hierdurch wird die ganze Flüſsigkeit oft dick, zähe breiartig, und setzt dann schnell einen schwarzen, warm sehr zähen, fast pechartigen Niederschlag ab. Nach vollkommener Ausscheidung desselben kann man ihn leicht mit einem Spatel mit einem Male aus dem Liquidum absondern.

Dieser Stoff ist nach dem Erkalten ein anscheinend harzartiger Körper, geschmacklos, und leicht zerreiblich; grade diese Substanz ist es, die bei der Bereitung und Reinigung des Morphiums so viele Schwierigkeiten, seiner Ausscheidung wegen, macht. Ich finde, daſs die von mir in Anwendung gebrachte Behandlung mit Ammoniak, wie ich sie hier angeführt, sicher und sehr leicht zum Ziele führt. — Sobald man also jenen Stoff aus den concentr. wäſsrigen Auszügen des Opiums in der Hitze ausgeschieden hat, stellt man die Flüssigkeit, die nun gleich anfängt eine Masse gelblich weiſsen krystallinischen Morphiums abzusetzen, in einer flachen Schaale an einen warmen Ort, so lange, bis alles überflüssige freie Ammoniak entfernt ist, und man bemerkt, daſs das reduzirte Morphin an Menge nicht mehr zunimmt. Je nach der Güte des verbrauchten Opiums, ist auch die Ausbeute des Morphiums abwechselnd verschieden; allein man kann überzeugt sein, daſs man nach der Methode, die ich hier angegeben, dessen sämmtlichen Gehalt aus dem zu bearbeitenden Opium abscheiden werde. — Man erspart so die Anwendung des diese Arbeiten so sehr erschwerenden und langweilig machenden Weingeistes oder Aethers. Das durch die erste Arbeit gewonnene rohe Morphin ist nach dem Sammeln auf einem leinenen Tuche und dem Abwaschen, ein grob krystallinisches gelbliches, ziemlich schweres Pulver, welches mit Säuren gesättigt, und abermals (aus heiſser Flüſsigk.,) mit Ammoniak niedergeschlagen, so rein ist, daſs es wohl kaum einer weiteren Reinigung mehr bedarf.

Ueber Jod-Natrium;

von *Demselben.*

Gewöhnlich findet man in chemischen Lehrbüchern ange-

geben, daſs das Verhalten des Natrium's gegen Jod (und Schwefel) analog dem des Kaliums seye. Hierin kann ich nicht beistimmen; denn lös't man Jod in Aetznatronlauge, dampft ein, und glüht das anscheinend neutrale Salz, so entweicht bei der Temperatur, in welcher das jodsaure Natron zerlegt wird, und die Masse anfängt weich zu werden, oder zu schmelzen, Jod in Gestalt dichter violetter Dämpfe. Die wäſsrige Lösung des so erhaltnen Salzes krystallisirt weit leichter und schneller, als die des Jodkaliums *). Lös't man die Krystalle in Wasser, so wird, was sehr merkwürdig ist, durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren auch selbst aus ziemlich verdünnten Lösungen *alles Jod* als ein feines, graues, metallglänzendes Pulver ausgeschieden. Es entwicklen sich hierbei durchaus keine Gasarten, weder von zersetztem Wasser, noch zerlegter angewandter Säure. Es liegt in der Natur der Sache, daſs sich folgende Fragen hierbei als natürlich ergeben. Kann sich bei den Zersetzungen der wäſsrigen Jodnatriumlösung mit Säuren, ein elementarer Stoff an die Stelle des ausgeschiedenen elementaren Jodes begeben, um mit *dem noch metallischen Natrium* sich chemisch zu verbinden? Ist dieses, warum wird nicht noch ein 3ter oder 4ter Stoff ausgeschieden? Gesetzt die Lösung des Jodnatriums wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch Jod ausgeschieden wird, was verbindet sich mit dem *elementaren* Natrium? Sauerstoff kann es nicht seyn; wo bliebe der Wasserstoff, im Falle Wasser zersetzt wird? Bestandtheile der Schwefelsäure können es gar nicht seyn, denn es findet kein Sauerstoff-Entwicklen statt, auch nicht Entweichen von schwefliger Säure! Aber auf welche Art soll nun *das einfache* Natrium sich mit der zusammengesetzten SO_3 verbinden? das ein-

*) Auch das Verbinden des Natrons mit Schwefel, ist weit schwieriger als das des Kalis mit letzterem.

zige, was die Theorie schlieſsen könnte, wäre Bildung von NaO, SO_2, und dieses ist unwahrscheinlich genug.

Soll es noch immer, wenn auch nur als blose Hypothese hingeworfen, zu gewagt seyn, zu muthmaſsen, daſs Jod kein elementarer Stoff ist, ebenso wie Chlor, Brom, Fluor, seine Analoga? Sind vielleicht diese corpora halogenia ursprünglich nur in einem Grundstoffe zusammenfallend, also nur aus ein und denselben, noch nicht bekannten Urstoffen, nur als verschiedenartig zusammengesetzt, bestehend anzusehen?

Ueber Eisenoxydul;

von *Demselben.*

Zufällig brachte ich blankes metallisches Eisen mit einer Flüssigkeit in Berührung, die Eisenoxyd suspendirt enthielt. Die Oberfläche des Eisens wurde bald grau, und endlich schwarz. Ich schloſs hieraus, daſs Eisenoxyd in Contact mit in Wasser zertheiltem, metallischen Eisen Sauerstoff abgeben könne, in welchem Falle Oxydul gebildet würde; und diese Vermuthung bestätigte sich. Uebergieſst man 5 Gew. Thl. $Fe_2 O_3$ und 4 Thl. gepulvertes Eisen in einem Kolben mit der 2 bis 3fachen Menge reinen Wassers, und setzt diese Mischung einige Zeit hindurch einer Digestionswärme, die bis zum gelinden Sieden gesteigert werden kann, aus, so wird man sehr bald die braunrothe Farbe des Flascheninhaltes ins schwarzbraune, und sofort ins intensiv Schwarze übergehen sehen. Die Oberfläche der Flüssigkeit ist während der Reaction mit einem schwarzen Schaume bedeckt, und es entwikkelt sich dabei eine Gasart von höchst eckelhaftem metallischen Geruche. Man digerirt so lange bis die Flüssigkeit sich schnell und klar vom schwarzen Niederschlage abscheidet, und

keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Das so gebildete Fe O läſst sich leicht mit der Flüssigkeit vom überschüſsigen metallischen Eisen abschlämmen; dann wird es auf ein Filter von grauem, nicht dichtem Löschpapier gegossen. So wie alles flüssige abgelaufen, schlägt man das Filter zusammen, drückt es in vielem Flieſspapiere, und trocknet dann schnell in erhitzter Luft. Das so dargestellte Eisenoxydul bildet, getrocknet, ein höchst schwarzes, sehr lockeres Pulver, geruch- und geschmacklos. Seine Lösungen in Säuren, die ohne Gasentwickeln erfolgen, werden durch Alkalien schwarz gefällt; (Kaliumeisencyanür erzeugte jedoch in dem von mir dargestellten Oxydule einen hellblauen Niederschlag, der auf eine geringe Beimengung von Oxyd deutete.) Ich glaube überzeugt zu seyn, daſs man, wenn mit der gehörigen Vorsicht gearbeitet wird, ein, dem durch Glühen gewonnenen, wohl vorzuziehendes Präparat, gewinnen kann. — Merkwürdig ist bei diesem Proceſse das Verhalten eines Oxyds gegen sein eigenes Metall, indem das erste sich gegen letzteres wie eine Säure verhält, da, wie man sieht, wirkliches Entweichen von Gas, aus der Mischung beider Stoffe in Wasser, statt findet.

Einige Thatsachen zur pharmakologischen Geschichte der Quassia;

von *Planche.*

Der Verf. bemerkt, daſs man über die botanische Species, von welchen die Quassia der Officinen kommt, noch immer nicht in Uebereinstimmung ist, und daſs wir so lange darüber im Felde der Wahrscheinlichkeiten uns bewegen, bis ein unterrichteter und unbefangener Beobachter an Ort und Stelle

selbst die beiden in Frage stehenden Arten, die *Quassia amara* und *Q. excelsa*, wird untersucht haben und bis die Unterschiede zwischen dem Holze der einen und der anderen Art werden festgestellt seyn. Die jetzt im Handel befindliche Quassia ist ihrer Farbe, Textur, und Geschmack nach, der ganz gleich, welche man vor 40 Jahren sah. Der Verf. beobachtete schon früher auf Bechern aus Quassiaholz Krystalle von Salpeter, und entwickelt nun diese Thatsache etwas ausführlicher, um die anderweitige Bildung dieses Salzes in dem Extract aufzuklären. Der in krautartigen Vegetabilien verschiedener Familien so gewöhnlich vorkommende Salpeter, wurde nur in einem baumartigen Vegetabil, dem Quassiaholz beobachtet, was indeſs nicht gegen die Existenz des nemlichen Salzes in anderen Hölzern spricht, da bis jetzt nur sehr wenige untersucht wurden. Die auf dem Längenschnitte des Quassienholzes beobachteten Punkte oder vielmehr kleine schwarzen, sehr zahlreichen Striche, sind, nach der anatomischen Untersuchung von Dr. Delens die äuſsersten Enden von Markstrahlen; deren jede unter dem Mikroscop, eine groſse spindelförmige Zelle darstellt, die, an und für sich farblos, 2 Reihen von kleinen, rundlichen Zellen enthält, die punktirt und schwarzviolett gefärbt sind, ohne Zweifel durch das Globulin, welches sie enthalten. Diese groſsen Zellen sind von allen Seiten von Längenzellen des Holzes oder Holzfasern umgeben, die von derselben Form sind, wie jene, aber leer und durchsichtig und den gröſseren Theil des Holzes ausmachen. Sie stellen eine directe Communication zwischen dem Mark und der Rinde her, und an diesen schwarzen Punkten, dem Sitze einer stickstoffhaltigen, auf dem polirten Quassiaholze sehr sichtbaren Materie, trat der Salpeter unter Umständen auf, in welchen Luft und Licht eine wirksame Rolle zu spielen schienen. Es bleibt noch zu entscheiden übrig, ob der auf der Quassia gefundene Salpeter einen Theil von demjenigen ausmacht, der in

der Substanz des Holzes präexistirt, oder ob er das Product von neuen Einwirkungen von Seiten der stickstoffhaltigen Materie und der organischen Kalisalze ist, die sich darin befinden. Letztere Erklärung scheint dem Verf. die wahrscheinlichste. — 2 Kilogr. Quassiaholz hinterlieſsen nach dem Verbrennen $\frac{1}{32}$ weiſse Asche, aus der kaltes Wasser 25 Proc. an Kali, kohlensaurem Kali, freiem Kalk, Chlornatrium, salpetersaures Kali und Spuren von schwefelsaurem Kali auszog. Die 75 Proc. in kaltem Wasser unlöslicher Materie, bestanden aus ein wenig schwefelsaurem Kali zum gröſseren Theil aber aus basisch kohlensaurem Kalk und Gyps. Auffallend ist die kleine Menge von Kali im Vergleich zu der enormen Quantität von kohlensaurem Kalk. Nicht weniger bemerkenswerth ist die Gegenwart von Salpeter in einem Producte, das der Rothglühhitze ausgesetzt war.

Der Verf. machte noch die Beobachtung, daſs Quassiawein, nach der Vorschrift eines Arztes im Verhältniſs von 2 Unzen auf ein Liter weiſsen Chabliswein bereitet, nach 18monatlicher Aufbewahrung im Keller, so stark moussirend geworden war wie Champagner. Es hatte sich ein flockiger Absatz darin gebildet, der sich als stickstoffhaltige Materie auswies und ohne Zweifel der Quassia angehört, da der nemliche Chabliswein, der zur Bereitung des Bitterweins gedient hatte und auch in Bouteillen aufbewahrt war, klar und ohne Absatz blieb.

Die auf den Quassiabechern beobachtete Ausblühung von Salpeter, so wie die Vorstellung, die er sich von der Rolle gebildet hatte, welche die stickstoffhaltige Materie bei der Erzeugung dieses Salzes spielen müsse, veranlaſsten Hrn. **Planche**, die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit auf das Extract, während einer gewissen Zeit zu versuchen, um zu wissen, welchen Einfluſs beide Agentien auf die Salpeterbildung hätten. Es wurde eine Unze Quassiaextract A an einen beständig trocknen Ort hingestellt; eine gleiche Menge

des nemlichen Extractes B wurde in einen Raum gebracht, dessen Luft beständig mit Feuchtigkeit beladen war. An denselben Ort wurde eine Unze Enzianextract C, das, wie man weiſs, keinen Salpeter enthält, gestellt. Nach einem Jahre wurden die Extracte untersucht; das Extract A hatte 27 Gran an Gewicht verloren; dreimal mit kochendem Alkohol von 36° behandelt, lieferte es 8 Gran Salpeter. Das Extract B hatte um 1 Drachme und 18 Gran zugenommen und lieferte $10\frac{1}{2}$ Gran Salpeter. Das Extract C endlich, dessen Gewicht sich um 38 Gran vermehrt hatte, lieferte bei gleicher Behandlung keinen Salpeter.

(Journ. de Pharm. Novbr. 1837. p. 542.)

Bemerkungen über einen Aufsatz von Hrn. Davy, die vorgebliche Eigenschaft des Zinns, das Eisen vor Oxydation im Meerwasser zu schützen, betreffend;

von *A. Van Beck.*

Der Verf., der im directen Widerspruche mit der Ansicht von J. Davy steht, über die schützende Kraft des Zinns gegen die Oxydation des Eisens durch Meerwasser, welcher letztere nemlich im Edinb. new philos. Journal, die Ansicht seines Bruders, Sir H. Davy, vertheidigt, stellte zur Aufklärung dieses fraglichen Punktes eine Reihe von Versuchen an.

1. Eine Eisenplatte von 65 Quadratmillim., die in $\frac{1}{2}$ Liter Meerwasser lag, war nach 42 Tagen stark corrodirt, die ganze Oberfläche war stark oxydirt und eine dicke Oxydlage bedeckte den Boden des Gefäſses.

2. Eine ähnliche Eisenplatte, an der ein kleines Zinnstück von 23 Quadratmillim. befestigt war, und die ebenso lang in Meerwasser lag, wurde bald oxydirt wie im vorigen Versuche, während das Zinn seinen Glanz behielt.

3. Eine Zinnplatte von 65 Quadr. Millim., an der ein kleines Stück Eisen von 23 Quadr. Mill. befestigt war, wurde dem Meerwasser, wie die vorhergehenden ausgesetzt, das Eisen oxydirte sich bald, während die Zinnplatte beständig glänzend blieb. Man bemerkte keine Spur von Zinnoxyd in dem Gefäſse, während das Eisenoxyd mehr als das Doppelte betrug, als das von dem gröſseren Stück beim ersten Versuch erhaltene.

4. Eine Verbindung von Eisen und Zinn, wie die im vorstehenden Versuche, deren unmittelbare Berührung aber durch ein zwischengeschobenes Glimmerplättchen verhindert war, wurde auf dieselbe Weise dem Meerwasser ausgesetzt. Das Zinn wurde angegriffen, während das Eisen in 14 Tagen nur wenig oxydirt wurde.

5. Eine ganz gleiche Verbindung von Zinn, Glimmer und Eisen, wobei aber die beiden Metalle durch einen dünnen Platindrath verbunden waren, wurde in Meerwasser gebracht. Das Eisen wurde schnell oxydirt; jedoch schien die Oxydation nicht so energisch als im dritten Versuch.

6. Eine polirte Zinnplatte zeigte im Meerwasser bald deutliche Oxydation.

7. Eine Eisenplatte von 65 Quadr. Mill. in Berührung mit einer Zinkoberfläche von 23 Q. Mill. erlitt im Meerwasser keine Oxydation, dagegen das Zink stark corrodirt wurde.

Der 2te Versuch zeigt, daſs das Eisen im Meerwasser keineswegs durch die Berührung mit Zinn geschützt wird, während durch den 3ten Versuch bewiesen wird, daſs das Zinn im Gegentheil, durch Berührung mit Eisen erhalten wird, da es nach Versuch 6 für sich allein schwach oxydirt wird. Beim 7ten Versuch sehen wir, daſs das Zink das Eisen vor jeder Oxydation im Meerwasser schützt.

Ich bin demnach von Neuem überzeugt, fährt der Verf. fort, daſs das Zinn nicht als Schutzmittel gegen die Oxydation des Eisens der Dampfkessel durch Meerwasser dienen kann,

sondern es wird im Gegentheil, da es die schnelle Corrosion des Eisens begünstigt, mächtig zur Vermehrung der Gefahr beitragen. Der 4te Versuch beweist offenbar den mächtigen Einfluſs der Berührung bei dem Acte der gegenseitigen Präservation der Metalle, wir sehen aber gleichzeitig, daſs dieser Einfluſs auf eine electrische Communication zwischen den Metallen beschränkt ist, in der Art, daſs die unmittelbare Berührung der Metalle zu ihrem Schutze nicht ausschlieſs*lich* nothwendig ist. Hr. Davy, der gleichwohl die schützende Kraft des Zinks zugibt, stellt die Frage auf, ob es, auf diese Art bei Dampfkesseln angewendet, nicht gefahrbringend sey, da ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Dampf entsteht? Ich entgegne, daſs, wenn auch die Menge dieses Gases nicht immer sehr klein ist, so kann es doch, da es von Zeit zu Zeit mit dem Dampf entweicht, sich nicht unendlich anhäufen und es scheint mir von dem, selbst in groſser Menge in einem Dampfkessel eingeschlossenen Gase nicht mehr zu befürchten, als in jedem wohl verschlossenen Gasometer; es kann in keinem Falle, mit Dampf gemischt, eine Explosion veranlassen. Es hat zwar die traurige Erfahrung oft gelehrt, daſs, wenn die Wände oder der Boden des Dampfkessels aus Mangel an Wasser glühend wurden, eine Explosion statt haben kann, aber in diesem Falle bewirkt es die plötzlich wachsende Tension des Dampfes und ist alsdann die Gegenwart eines entzündlichen Gases hierzu nicht nothwendig.

Ich theile im Gegentheil vollständig die Meinung von Hrn. Davy, daſs die Präservation des Eisens an Dampfkesseln, in welchen man Meerwasser benutzt, nicht absolut nöthig ist, da die Oxydation des Eisens nicht statt findet, wenn das Meerwasser kocht. Es scheint diese Oxydation nicht durch Zersetzung des Meerwassers veranlaſst zu werden, sondern durch den Sauerstoff der Luft, welche dieses Wasser immer aufgelöst hat, denn die Oxydation findet nicht mehr

Statt, wie das Meerwasser, mittelst einer Luftpumpe oder durch Kochen, von aller Luft befreit ist.

Galvanometrische Versuche zeigten, daſs von zwei in eine Flüssigkeit getauchten Metallen, dasjenige, welches am stärksten oxydirt wird, immer possitiv ist in Beziehung zu dem anderen, das weniger angegriffen wird. Wendet man dieses Princip auf Zinn und Eisen oder Stahl an, die in atmosphärischer Luft sich befinden, so muſs das Zinn ohne Zweifel positiv seyn gegen das Eisen; denn, wenn beide polirt sind, so erlangt das Zinn bald ein mattes Aussehen und bedeckt sich mit einer Oxydlage, während das Eisen oder der Stahl noch lange ihren Glanz behalten. Dieſs gilt indeſs nicht für die in Meerwasser eingetauchten Metalle. Das in der atmosphärischen Luft einmal eingeleitete elektrische Verhältniſs beider Metalle, erhält sich, nach ihrer Eintauchung in Meerwasser noch eine mehr oder weniger lange Zeit, in Folge einer sonderbaren Eigenschaft, die alle Metalle zu besitzen scheinen, die Elektricität, welche sie zuvor angenommen haben, eine gewisse Zeit zu behalten. Nach einiger Zeit ändert sich die elektrische Beziehung zwischen diesen Metallen vollkommen: Das Eisen wird, indem es im Meerwasser viel stärker oxydirt wird als das Zinn, bald positiv gegen letzteres und dieses positiv elektrische Verhältniſs des Eisens wächst mit seiner vorschreitenden Oxydation. Die Zeit, während welcher das Eisen seine negative Elektricität gegen das Zinn behält, nach dem Eintauchen in Meerwasser, scheint von der Qualität des Metalls, dem gröſseren oder geringeren Glanz der Oberfläche und der Temperatur des Meerwassers abzuhängen. Gut polirtes Eisen behält lange sein elektrisches Verhältniſs gegen Zinn, welches es ursprünglich in der Luft angenommen hat, und scheint mächtig der energischen Oxydation zu widerstehen, welcher es bald im Meerwasser unterliegen wird. Diese Erscheinung währt gewöhnlich nur einige

Minuten, bei einem in niederer Temperatur angestellten Versuche mit einem gut polirten Stahlstücke, verfloſs indessen ½ Stunde, bevor die Nadeln des Galvanometers umgekehrt wurden. Die Reinheit des Zinns scheint keinen Einfluſs auf diese Erscheinungen zu haben.

Der Verf. glaubt, daſs Hr. Davy bei seinen galvanometrischen Versuchen die Abweichung der Nadeln nur zuerst und einige Augenblicke nach der Eintauchung der Metalle beobachtet habe, ohne den Versuch so weit zu verlängern, bis der retrograde Gang der Nadeln, in Folge einer totalen Aenderung des elektrischen Verhältnisses zu beobachten war. Versuche, die von Hrn. Edm. Davy in Dublin, und G. J. Mulder in Rotterdam angestellt wurden, bestätigen noch die Ansicht des Verf., daſs das Zinn keineswegs die Eigenschaft besitzt, das Eisen vor Oxydation im Meerwasser zu schützen, sondern daſs im Gegentheil das Eisen sich gegen das Zinn im Meerwasser so verhält. (Auszug aus den Annal. der Chimie et de Physique T. LXIV. p. 225.)

Ueber das diabetische Ferment;
von *T. A. Quevenne.*

Aus dem Harn eines Diabetischen bildete sich in Folge des Stehens an der Luft ein Absatz in Gestalt eines grauweiſsen, ziemlich consistenten Rahms, der an den unteren Wänden des Gefäſses anhing. Gut gewaschen und in Wasser aufbewahrt veränderte er sich nicht, aber nach dem Zusatz von ein wenig Zucker traten alsbald Zeichen einer Gährung ein, die sehr lebhaft wurde.

Dieser Absatz muſste sich in dem Harne von Diabetischen oft zeigen, niemand hat aber davon Erwähnung gethan, auſser Prout, der vermuthete, daſs er bei der Gährung eine Rolle spiele, er betrachtete ihn aber als Chylus.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des diabetischen Ferments bemerkt man, daſs es aus Kügelchen besteht, die im Allgemeinen rund oder etwas eiförmig sind, von einem schwarzen Kreis umgeben und in in ihrem durchscheinenden Mittelpunkte einen anderen kaum sichtbaren Kreis haben. Die Dicke dieser Kügelchen variirt von $\frac{1}{400}$ bis zu $\frac{3}{400}$ Millim. Sie widerstehen der Zersetzung selbst durch die kräftigsten Agentien. Wenn man sie mit einer Auflösung von Aetzkali kocht, so nehmen sie an Gewicht beträchtlich ab, werden aber nicht vollkommen aufgelöst, denn man findet sie unter dem Mikroscope wieder als sehr blasse Kügelchen zu einer verworrenen Masse angehäuft. Kohlensaures Natron greift sie kaum an. Ammoniak weniger stark als Aetzkali. Sie scheinen auch hartnäckig selbst den mächtigsten Säuren zu widerstehen, denn durch concentrirte Schwefelsäure wurden sie nach mehreren Stunden nur ein wenig blasser unter dem Microscope.

Aus einer vergleichenden Untersuchung dieses Ferments mit dem, das von anderen Substanzen herrührt, ergab sich, daſs die sich in Flüssigkeiten, die der geistigen Gährung unterliegen, bildenden Absätze, und die man in der letzten Zeit als eben so viel verschiedene Fermente betrachtete, alle dieselbe mikroscopische Organisation erkennen lassen. Es sind Kügelchen, die, nach ihrem Ursprunge, höchstens in der Gröſse und in sehr beschränkten Grenzen von $\frac{1}{400}$ bis zu $\frac{1}{100}$ Millim. abweichen. Hiernach wäre das Ferment ein eigenthümlicher, kugelicher, immer identischer Körper, der sich auf Kosten von Substanzen bilden kann, die von sehr verschiedener Natur sind.

(Journ. de Pharm. Janvier 1836. p. 36.)

*) Man weiſs, daſs Cagnard-Latour, der kürzlich die Bierhefe untersucht hat, darin diese Kügelchen beobachtet hat, und daſs er sie als organisirte Wesen betrachten will.

Ueber eine Verfälschung des Carmins, welche auch für Malerei beachtungswerth scheint.

Ehrenberg machte die Beobachtung, daſs eine im Handel vorkommende Sorte sehr schön farbigen theuren Carmins, in Form von Tuschtafeln, halb aus Stärkmehl (Weizenstärke) besteht, die dem feinzertheilten Carmin einen hellen Grund und Glanz gibt, was beides die Farbe sehr angenehm erhöht. Dieses Stärkmehl ist wahrscheinlich dem breiartigen Carmin eingeknetet, weil sie sonst zu Boden sinken oder unregelmäſsig zertheilt seyn würde. Durch mikroscopische Untersuchung ist jede Verfälschung mit Stärkmehl am sichersten zu erkennen und chemische Proben unterstützen die Ueberzeugung. Rücksichtlich des Deckens verhält sich Stärkmehl natürlich anders, als vielleicht beigemischtes Bleiweiſs, das leicht am Gewicht zu erkennen ist. Es deckt weniger und naſs fast gar nicht, weil es dann durchsichtig ist, während Deckfarben ihre Eigenschaft durch beigemischte und undurchsichtige, erdige oder metallische Theilchen erlangen.

(Poggendorff's Annal. Bd. XLII. S. 587.)

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Handbuch der practischen Toxicologie. Nach dem neuesten Standpunkte dieser Wissenschaft und ihrer Hülfsdoctrinen; für angehende, practische und Physikatsärzte, so wie für Kreiswundärzte und Apotheker. Bearbeitet von Dr. J. F. Sobernheim und J. Franz Simon, Apotheker. Mit 1 Kupfer und 3 Tabellen. Berlin 1838, bei Alb. Förstner, früher W. Schüppel. — 734 S. in 8.

Es sind in den letzten Jahren zwar mehrere treffliche toxicologische Werke erschienen, aber keines derselben hat

wohl einem schon längst gefühlten Bedürfnisse nach einer dem gegenwärtigen Standpunkte der auf die Toxicologie so wesentlichen Einfluſs habenden Wissenschaften, — der Chemie und der pathologischen Anatomie, —gemäſs bearbeiteten practischen Giftkunde in dem Grade entsprochen, als das vorliegende. Der Grund ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daſs bei der weiten Ausdehnung, welche eine jede dieser toxicologischen Hülfswissenschaften an und für sich schon besitzt, die sachgemäſse Behandlung einer so höchst wichtigen Lehre, wie Toxicologie in ihrer practischen Auffassung, wohl nur durch zwei Bearbeiter erreicht werden kann, von denen ein jeder seine Wissenschaft selbstständig vertritt. Die Verfasser, welche dieſs fühlten, haben sich deſshalb zur gemeinsamen Herausgabe des vorliegenden Werkes verbunden, in der Art, daſs Simon die naturhistorisch-chemische, Sobernheim die medicinischen Branchen der Giftkunde zum Gegenstande ihrer Bearbeitung machten.

Sie zerfällen den Gesammtstoff der practischen Toxicologie in sechs Rubriken, in deren ersterer der abzuhandelnde Giftstoff von seiner *physiographischen* Seite — als Natur- oder Kunstproduct, betrachtet wird, — in der zweiten werden die *Wirkungen* desselben auf den thierischen und menschlichen Organismus im *Allgemeinen* und *Speciellen* dargelegt, in der dritten die *Vergiftungssymptome* näher erörtert und die hierher gehörigen Toxicationsfälle angeführt; in der vierten die Ergebnisse des *Leichenbefundes* mitgetheilt; in der fünften das *Antidot* und das nach der Entfernung des Giftes aus der Sphäre des Organischen zu verfolgende weitere *Heilverfahren* festgestellt und in der sechsten die chemische Ermittelung des Giftes angegeben. Die erste und letzte dieser Rubriken sind von dem chemischen, die übrigen vier dagegen von dem medicinischen Vertreter bearbeitet, und mit den Anfangsbuchstaben (Sim. und Sob.) unterzeichnet.

In der gründlich und ausführlich abgehandelten allgemeinen Toxicologie geht der chemische Vertreter nach der, schon so vielfach versuchten Feststellung des Begriffes „*Gift*“ zu einer Eintheilung der Vergiftungsfälle in *zufällige* und *absichtliche* über, wobei Veranlassung genommen ist, zweckgemäſse Vorschriften zur Beantwortung der wichtigen Frage zu geben, ob eine geschehene Vergiftung eine *absichtliche* oder *zufällige* gewesen sey. Es werden dann die allgemeinen Eigenschaften der Gifte, unter Beibehaltung der Klassificationen derselben, in mineralische, vegetabilische und animalische, für die Anordnung der speciellen Toxicologie, aufgeführt und bei den giftigen Gasen im Allgemeinen einige Fingerzeige gegeben, wie man sich gegen die nachtheiligen Wirkungen derselben zu schützen hat, auch wird das Aussehen wahrscheinlich giftiger, Pilze, Würste und Käse kurz beschrieben. In dem nun folgenden, von dem medicinischen Vertreter bearbeiteten Artikel über die Wirkungen der Gifte auf den thierischen Organismus wird die Frage, „*ob die Gifte durch primitive Nerveninfection oder durch Blutkontamination wirken*“ ausführlich behandelt, woraus als Endresultat hervorgeht, *daſs die Allgemeinwirkung der Gifte nur durch Absorption derselben in das Blut hervorgebracht wird, welches seinerseits wiederum vergiftend auf die Centralgebilde des Nervenlebens einwirkt.*

Derselbe macht, nach kurzer Angabe der früheren Klassificationen der Gifte nach naturhistorischem, chemischem oder dynamischem Standpunkte, einen Versuch zu folgender Eintheilung, wornach sämmtliche Gifte zerfielen in: A. *Vegetationsgifte*; B. *Nervengifte* und C. *Blutgifte*. Unter A. gehörten alle Gifte, die vorzugsweise durch ihren zerstörenden Eingriff in die Textur der thierischen Gewebe tödtl[illegible] wirken (Orfila's Kaustische Gifte). Zu B. alle Gifte, welche vorzugsweise nach erfolgter Absorption ins Blut ihre destrui-

rende Einwirkung auf das Nervenleben ausüben. Diese Klasse wird abgetheilt in: a) auf das Gehirnleben (Opium etc.) b) auf das Rückenmark (Nux vomica, Blausäure etc.) c) auf das Gangleinleben und die unteren Rückenmarkplexen vorzugsweise einwirkende Gifte (Aconit, Cicuta u. s. w,). Zu C. endlich wären alle die Gifte zu rechnen, die vorzugsweise durch Alteration des Blutlebens tödtlich werden (wie das Gift von Upas tieuté, das Sectionsgift, Schlangengift u. s. w.).

Nach Betrachtung der Symptome der Vergiftung (sowohl während des Lebens, wie auch nach dem Tode) folgen die Unterscheidungsmomente der Vergiftung von analogen Krankheitsformen, wobei einige pathologische Zustände näher erörtert werden, die vermöge ihrer im lebenden und todten Körper sich darbietenden Erscheinungen und Wirkungen leicht zu einer Verwechslung Anlaſs geben könnten.

Die Behandlung der Vergiftung wird abgetheilt in die Behandlung der Vergiftung durch scharfe und ätzende Substanzen, in die der Vergiftung durch narcotische Substanzen und in Behandlung der äuſseren Vergiftung.

Der chemischen Ermittelung der Gifte ist von dem chemischen Vertreter Simon, wie sie es ihrer Wichtigkeit nach auch verdient, eine groſse Aufmerksamkeit und Ausführlichkeit geschenkt, und es ist nicht zu verkennen, daſs die vorhandenen Thatsachen nicht allein durch Selbstanschauung geprüft, sondern auch die Auffindung von neuen und zweckgemäſsen Methoden zur Ermittelung der hauptsächlichsten Gifte erzielt wurde. Es werden zuerst die nöthigen Apparate und Reagentien genau beschrieben, so wie Prüfung der letzteren auf ihre Reinheit und Güte u. s. w., dann folgt die Ermittelung der mineralischen Gifte im Allgemeinen, worin der relative Werth der Reagentien für die einzelnen Gifte betrachtet und zwei Tabellen beigefügt werden, auf welchen die Einwirkung der Reagentien auf Metallgifte, auf Alkalien, Er-

den und Säuren anschaulich gemacht ist. Es wird nun, was wir für besonders zweckmäſsig erachten, genau der Gang der Untersuchung einer Vergiftung bezeichnet, der im Allgemeinen nach H. Rose's Angaben befolgt wird, und zwar die beiden Fälle besonders betrachtet: I. Wo der Analytiker es mit dem Gifte *in Substanz* zu thun hat; II. Wo er den *Inhalt des Magens* und der *ersten Wege*, den *Magen selbst*, oder *ausgebrochene Contenta*, in denen *kein Gift in Substanz zu finden war*, zu untersuchen hat.

In der schwierigeren Ermittelung der Pflanzengifte im Allgemeinen, die mit groſsem Fleiſse ausgearbeitet ist, wurden besonders die Arbeiten von Merk benutzt, auch hier ist eine Tabelle über die Einwirkungen der Reagentien auf giftige Pflanzenakaloide und deren Salze, in welcher die Niederschläge und Färbungen durch Coloriren versinnlicht sind, beigefügt. Die Ermittelung der Pflanzengifte ist, wie die der mineralischen Gifte, abgetheilt in Untersuchung des Giftes in Substanz und in Untersuchung des Giftes in seinen Verbindungen mit organischen Stoffen. Zum Schluſs der allgemeinen Toxicologie wird noch der Gang der Untersuchung eines Vergiftungsfalles mit organischen Giften (brucinhaltiges Strychnin) mitgetheilt, so wie als Muster einer sorgfältigen medicinisch-gerichtlichen Untersuchung und als Leitfaden für ähnliche Fälle das Detail einer sehr interessanten und belehrenden, von Kriminalphysikus Dr. Mertzdorff und Medicinalrath Staberow geleiteten Untersuchung einer Vergiftung mit concentrirter Schwefelsäure.

Auch die, wohl nur selten vorkommende, Vergiftung nach dem Tode wird hier kurz berührt.

Die specielle Toxicologie ist, wie erwähnt, eingetheilt in 1) mineraliche Gifte, 2) gasige Gifte, 3) Pflanzengifte und 4) Thiergifte.

Unter den mineralischen Giften steht das Arsen und des-

sen Verbindungen (nämlich den Oxydations- und Schwefelungsstufen) oben an, und dieser höchst wichtige Artikel ist reich an eigenen Versuchen sowohl von Seiten des chemischen Vertreters zur Ausmittelung dieses gefährlichen Giftes, wie auch von Seiten des medicinischen Vertreters über die Wirkungen des Eisenoxydhydrats als Antidot gegen Arsenikvergiftung, welche die von **Bunsen** und **Berthold** erhaltenen Resultate auf erfreuliche Weise bestätigen.

Nach dem Arsen werden abgehandelt das Quecksilber und seine giftigen Verbindungen, Kupfer, Blei, Spieſsglanz, Silber, Zink, Zinn, Chrom, Wiſsmuth, Gold, Baryt, Kalk, Kali, Salpeter, Schwefelkalium, Oxalsaures Kali und Oxalsäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Jod, Phosphor. Als gasige Gifte werden betrachtet: Chlor, Schwefelwasserstoffgas, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Kohlendunst.

Die Pflanzengifte sind abgetheilt in: Narkotische, narkotisch scharfe, und scharfe Pflanzengifte. Sie werden aufgeführt nach ihrem Vorkommen in den natürlichen Pflanzenfamilien, wobei durchgängig der Familiencharacter, der Gattungscharacter und eine concise Beschreibung der giftigen Pflanze oder des in ihr vorkommenden giftigen Stoffes gegeben wird.

Zu den narcotischen Giften werden gezählt aus der Familie der Amygdaleen: Mandel und Blausäure; der Papaveraceen: Mohn, Opium und Morphin; der Solaneen: Tollkirsche und Atropin, Stechapfel und Daturin, Bilsenkraut und Hyoscyamin, Taback und Nicotin, Nachtschatten und Solanin — der Cichoraceen: Giftlattich; der Strychnaceen: Brechnuſs und Strychnin, falsche Angustura und Brucin, Pfeilgift; der Menispermeen: Kockelskörner und Picrotoxin; der Gramineen: Taumellolch Mutterkorn, Weingeist. Zu den narkotisch scharfen Pflanzengiften aus der Familie der Scrophularineen: Fingerhut und Digitalin, Gnadenkraut; der Umbellaten: Wasser-

schierling, Fleckschierling und Koniin, ähnlich wirkende Umbellaten; der Ranunculaceen: Sturmhaube und Aconitin, Rittersporn und Delphinin, schwarze Nieſswurz, Anemone und Anemonin, Hahnenfuſs und ähnlich wirkende Ranunculaceen; der Laurineen: Kampher. Zu den scharfen Pflanzengiften aus der Familie der Rubiaceen: Brechwurzel und Emetin, der Euphorbiaceen: Euphorbium und inländische Wolfsmilcharten, Wunderbaum, Purgirkroton und Krotonöl; der Cupressineen: Sadebaum; Taxineen; Eibenbaum; Thymelaeen; Seidelbast; Melanthaceen; weiſse Nieſswurz und Veratrin, Sabadillgermer, Herbstzeitlose und Colchicin; Liliaceen: Meerzwiebel und Scillitin; Verniceen: Giftsumach; Cucurbitaceen: Koloquinten und Colocynthin, Springgurke und Elaterin, Zaunrübe und Bryonin; ähnliche drastisch wirkende Stoffe wie Gutti u. s. w., dann folgen noch die giftigen Pilze und Schwämme. Von den Thiergiften werden abgehandelt: Schlangen, spanische Fliegen, Scorpion-, Wespen-, Hornissen-, Hummel- und Bienenstiche, Wurstgift, Käsegift, Wuthgift und Milzbrandgift.

Jedermann wird mit uns einsehen, von welcher Wichtigkeit die gründliche und entscheidende Ausführung einer gerichtlichen medicinisch-chemischen Untersuchung ist und in Betracht, daſs selbst in der neuesten Zeit noch Fälle vorkommen, wo solche Untersuchungen vieles zu wünschen übrig lieſsen, so können wir aus voller Ueberzeugung die Verbreitung dieses Werkes, welches in dieser Beziehung über Alles gründlichen Aufschluſs ertheilt, nur höchst wünschenswerth finden.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXVI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Constitution der organischen Säuren;

von

Justus Liebig.

Hr. Dumas war mit mir übereingekommen, eine Untersuchung über die Constitution mehrerer Klassen organischer Körper im Allgemeinen vorzunehmen, wir beabsichtigten anfänglich unsere Versuche gemeinschaftlich zu publiziren, allein wir halten es jetzt für zweckmäſsiger, daſs jeder von uns die Resultate, zu denen er gelangt, getrennt zur Kenntniſs der Chemiker bringt.

Thatsächliches.

Zusammensetzung der Meconsäure und der meconsauren Salze.

Die Formel $C_7\ H_4\ O_7$ wird als der Ausdruck der Zusammensetzung der getrockneten Meconsäure nach meiner Analyse der Säure betrachtet; aus der Analyse des Silbersalzes schien sich zu ergeben, daſs diese Säure, getrocknet bei 100°, wasserfrei ist und sich mit Basen verbindet, ohne ein

Aequivalent von Wasser, so wie dieſs bei den Säuren im Allgemeinen der Fall ist, abzugeben. Die Analyse des Silbersalzes war mit so kleinen Mengen und nur einmal angestellt, so daſs sie in meinen Augen einer Bestätigung bedurfte. Es hat sich ergeben, daſs das seither angenommene Atomgewicht verdoppelt werden muſs, sie bildet nemlich drei Reihen von Salzen mit ein, zwei und drei Atomen Base. Für jedes Atom Basis, was sich mit der Säure verbindet, wird 1 Atom Wasser daraus abgeschieden, mit schwer reduzirbaren Basen, wie mit Kali, bildet sie nemlich zwei Reihen von Salzen, mit 1 und 2 Atome fixer Basis, mit leicht reduzirbaren, wie mit Silberoxyd ebenfalls zwei Reihen mit 2 und 3 At. fixer Basis. *)

Meconsäure.

0,740 bei 100° getrockneter Säure lieferten 1,132 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

Dieſs gibt für 100 Th. Säure 42,30 Kohlenstoff und 2,00 Wasserstoff.

Die Zusammensetzung derselben ist demnach:

			berechnet	gefunden
14 At.	Kohlenstoff	1070,090	42,460	42,30
8 —	Wasserstoff	49,918	1,979	2,00
14 —	Sauerstoff	1400,000	55,561	55,70
1 —	Meconsäure	2520,008		

Diese Verhältnisse entsprechen genau den früher gefundenen.

Meconsaures Silber.

Wenn man Meconsäure genau mit Ammoniak neutralisirt, so wird die Flüssigkeit gelb, setzt man nun neutrales

*) Die zu den folgenden Versuchen verwendete Meconsäure verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Gregory, sie war sehr rein, besaſs einen schwachen Stich ins Gelbliche und verflüchtigte sich ohne Rückstand.

salpetersaures Silberoxyd hinzu, so wird ein gelber breiartiger Niederschlag gefällt und die Flüssigkeit wird sauer. Der getrocknete Niederschlag verpufft beim Erhitzen. Vermischt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit wässriger Meconsäure, so erhält man einen blendend weiſsen Niederschlag, der beim Auswaschen nicht wie der früher dargestellte *) krystallinisch wurde. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser verändert sich dieser Niederschlag nicht, mit stets erneuertem Wasser gekocht, wird er hingegen citronengelb.

Gelbes meconsaures Silber.

0,909	gelbes	meconsaures	Silberoxyd	lieferten	0,735	Chlorsilber
1,000	—	—	—	—	0,819	—
1,000	—	—	—	—	0,821	—
2,909	geben also	. . . .			2,375	Chlorsilber

entsprechend 1921,4 Silberoxyd.

100 Th. enthalten demnach 66,25 Silberoxyd.

0,585 gelbes meconsaures Silber, welches durch anhaltendes Kochen des weiſsen Niederschlags mit Wasser dargestellt worden war, lieferten 0,480 Chlorsilber. Hiernach enthalten 100 Theile dieses Niederschlags 66,34 Silberoxyd, was beweiſst, daſs dieses Salz mit dem vermittelst Ammoniak dargestellten, eine gleiche Zusammensetzung besitzt.

I. 1,166 gelbes bei 120° getrocknetes meconsaures Silber lieferten 0,673 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

II. 1,540 lieferten ferner 0,894 Kohlensäure u. 0,031 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	15,960	16,237
Wasserstoff	0,266	0,223
Sauerstoff	17,434	17,200
Silberoxyd	66,340	66,340
	100	100

*) Annal. d. Pharm. Bd. VII. S. 240.

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung;

14 At.	Kohlenstoff	1070,090	16,368
2 —	Wasserstoff	12,479	0,190
11 —	Sauerstoff	1100,000	16,828
3 —	Silberoxyd	4354,830	66,614
1 At.	gelbes meconsaur. Silberoxyd	6537,399	100

Weiſses meconsaures Silber.

Das weiſse meconsaure Silber schmilzt beim Erhitzen ohne Verpuffung und hinterläſst glänzend weiſses metallisches Silber.

1,077 Grm. bei 120° getrocknet hinterlieſsen 0,566 Metall
0,923 — — — — 0,480 —

Hiernach geben 100 Th. Salz 52,3 Silber, entsprechend 56,179 Silberoxyd.

1,0495 lieferten ferner 0,758 Kohlensäure u. 0,051 Wasser. Dieſs giebt für 100 Theile:

Kohlenstoff	20,000
Wasserstoff	0,480
Sauerstoff	23,341
Silberoxyd	56,179
	100,000

entsprechend der folgenden theoretischen Zusammensetzung:

14 At.	Kohlenstoff	1070,09	20,580
4 —	Wasserstoff	24,96	0,480
12 —	Sauerstoff	1200,00	23,100
2 —	Silberoxyd	2902,6	55,840
		5197,65	100

Komensaures Silber.

Die Komensäure bildet mit Silberoxyd zwei Salze. Mit Ammoniak genau neutralisirt, wird sie ebenfalls gelb und gibt alsdann mit Silberoxyd einen gelben voluminösen Nie-

derschlag. Eine Auflösung von Komensäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bringt einen weiſsen körnigen Niederschlag hervor. Beide verpuffen beim Erhitzen nicht. Die zu diesen Versuchen verwendete Komensäure war durch anhaltendes Kochen von Meconsäure mit concentrirter Salzsäure dargestellt worden.

Gelbes komensaures Silberoxyd.

0,428	lieferten	0,251	Silber
0,890	—	0,520	—
0,420	—	0,243	—
0,534	—	0,300	—
2,272		1,314	Silber

Hiernach liefern 100 Theile Salz 57,83 Silber, entsprechend 62,1082 Silberoxyd.

I. 0,8125 lieferten ferner: 0,552 Kohlensäure u. 0,044 Wasser.
II. 1,1625 — — 0,8565 — 0,073 —

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	18,800	20,284
Wasserstoff	0,601	0,697
Sauerstoff	18,491	16,912
Silberoxyd	62,108	62,107

es entspricht folgender theoretischen Zusammensetzung:

12 At.	Kohlenstoff	917,220	19,740
4 —	Wasserstoff	24,959	0,537
8 —	Sauerstoff	800,000	17,243
2 —	Silberoxyd	2903,200	62,480
		4645,379	100

Weiſses komensaures Silber.

0,572	lieferten	0,230	Silber.
0,647	—	0,262	—

Hiernach liefern 100 Theile 40,36 = 43,5458 Silberoxyd.

Das Atomgewicht der mit Silberoxyd verbundenen Säure ist 1866,4. Das Atomgewicht der bei 100° getrockneten hingegen 1967,... Beide unterscheiden sich hiernach um 1 At. Wasser was bei Verbindung der krystallisirten Säure abgeschieden wurde.

Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes ist hiernach:

C_{12}	917,220	27,74
H_6	37,438	1,13
O_9	900,000	27,20
AgO	1451,610	43,93
	3306,268	100

Citronsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wurde durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit saurem citronsaurem Ammoniak dargestellt, es ist ein blendend weiſses Pulver, welches dem Lichte ausgesetzt, kaum gefärbt wird und bei 120° nichts am Gewicht verliert. Wenn es getrocknet wird, ohne im feuchten Zustande gepreſst worden zu seyn, so erhält man es sehr locker, so daſs es mit einem glühenden Körper berührt, wie Feuerschwamm fortbrennt, ohne daſs es explodirt und durch zu heftige Gasentwickelung Theile des Salzes umhergeschleudert werden.

I. 0,7705 citronsaures Silber bei 100° getrocknet, lieferten 0,485 Silber.

II. 0,900 citronsaures Silber bei 100° getrocknet, lieferten 0,5665 Silber.

III. 0,794 citronsaures Silber bei 100° getrocknet, lieferte 0,500 Silber.

Hiernach liefern 1000 Th. Silbersalz I. 630,2 Silber.
II. 629,5 —
III. 629,7 —

1889,4

entsprechend 67,660 p. c. Silberoxyd. 629,8

Es wurde ferner erhalten von 1,5425 Grm. citronsaurem Silberoxyd 0,778 Kohlensäure und 0,184 Wasser, eine zweite Analyse gab von 1,2705 Grm. 0,643 Kohlensäure und 0,238 Wasser. Beide geben in 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	13,940	13,99
Wasserstoff	0,979	0,98
Sauerstoff	17,421	17,37
Silberoxyd	67,660	67,66

Die theoretische Zusammensetzung des citronsauren Silberoxyds ist demnach:

12 At. Kohlenstoff	917,220	14,254
10 — Wasserstoff	62,397	0,969
11 — Sauerstoff	1100,000	17,095
3 — Silberoxyd	4354,800	67,682
1 Atom	6434,417.	100

Nach der Formel, welcher man der Citronsäure bis jetzt zuschrieb, würde man haben erhalten müssen von 1000 Th.: 619,3 Silber, ferner von derselben Quantität 103,0 Wasser, es sind aber erhalten worden im Mittel 629,8 Silber und nur 88,2 Wasser

Pyrocitronsäure.

Wenn man krystallisirte Citronsäure in einem Destillirapparate über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verliert sie zuerst eine beträchtliche Menge Wasser, sodann geht bei rascher Destillation eine kaum gefärbte ölartige Flüssigkeit über, welche beim gelinden Verdampfen an der Luft zu einer aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Masse erstarrt. Während dieser Periode bemerkt man keine brennbaren Gasarten. Zu Ende der Destillation bräunt sich der Rückstand in der Retorte, es geht eine gefärbte dickflüssige Materie über, die sich mit Wasser stark trübt. Sie scheidet sich da-

mit in eine geringe Menge eines schwarz gefärbten pechartigen Oels; was mit Wasser sich gemischt hat, ist dieselbe Säure, die man bei dem Beginn der Destillation erhielt. Man nimmt an, daſs sich hierbei zweierlei brenzliche Säuren bilden, ich habe nur einerlei Krystallform beobachtet und die Säure von Anfang und dem Ende der Zersetzung liefert Salze von derselben Form und den nemlichen Eigenschaften.

In seiner Abhandlung über die Destillation der Citronsäure *) hat Hr. Robiquet eine befriedigende Aufklärung über die, dem ersten Anblick nach, groſse Verschiedenheit der hierbei erhaltenen Produkte gegeben, es destillirt einerlei Säure über, das erste Produkt ist Pyrocitronsäure-Hydrat, das letzte besteht aus dieser Säure im wasserfreien Zustande. Mit Wasser in Berührung, verwandelt sich die letztere in Hydrat; und erst in diesem Zustande nimmt sie eine krystallinische Beschaffenheit an.

Die Herren Dumas und Baup haben die Pyrocitronsäure einer Analyse unterworfen. Der erste Chemiker benutzte zur Darstellung des Bleisalzes die gereinigte Säure aus allen bei der Destillation erhaltenen Produkten. Baup nahm dazu nur die Krystalle, die sich in den letzten Mutterlaugen bildeten. Da dieser Chemiker nun die Gewohnheit hat, statt seiner Versuche uns lediglich seine Ansichten ausgedrückt in Formeln zu geben, wodurch jedes Urtheil über die Zulässigkeit dieser Formeln abgeschnitten wird, und die Folge mit sich führt, daſs seine Analysen als nicht existirend angesehen werden müssen, eben weil sie für uns nicht da sind, so bin ich veranlaſst worden, mit einer Portion Pyrocitronsäure, welche identisch in ihren Eigenschaften mit seiner Acide citricique war, diese Analyse zu wiederholen. Das Silbersalz dieser Säure verpufft nicht beim Erhitzen, es läſst sich mit einem

*) Annal. de Chimie et de Phys. T. 65. p. 68.

glühenden Span anzünden, brennt mit einer leuchtenden Flamme, und hinterläſst glänzend metallisches Silber.

0,522 Grm. Silbersalz lieferten 0,326 Silber, entsprechend in 100 Theilen: 67,2163 Silberoxyd
32,7837 Säure
100,0000

Hieraus ergibt sich für das Atomgewicht der Pyrocitronsäure die Zahl 704,..., was mit dem, des von Hrn. Dumas analysirten Bleisalzes, wie mit dem von Hrn. Baup angenommenen genau übereinstimmt.

Die Citronsäure verliert beim Schmelzen eine beträchtliche Quantität Wasser; wenn man das Erhitzen unterbricht, im Moment, wo man einen brenzlichen Geruch bemerkt, so bleibt eine glasartige Masse, die im Wasser gelöst leicht krystallisirt. Die Krystalle schienen mir von denen, welche die Citronsäure bildet, verschieden zu seyn, auch bildete sie ein Silbersalz von anderer Beschaffenheit, es war nicht körnig krystallinisch, wie das der Citronsäure, sondern ein ausnehmend feines Pulver, was leicht durchs Filter ging und sich nur schwer auswaschen lieſs. Dieses getrocknete Silbersalz läſst sich ebenfalls entzünden und brennt mit einer Art von Verpuffung fort, allein es wächst hierbei in breiten baum- oder wurmartigen Verästelungen aus, was man bei dem citronsauren Salze nicht bemerkt. Die Analyse lieſs aber keine bemerkbare Verschiedenheiten in beiden Salzen wahrnehmen, 1000 Th. lieferten 627—629 Silber, 90,2 Wasser und 146 Kohlenstoff.

Cyanursäure.

Die Cyanursäure bildet mit den Metalloxyden drei Reihen von Salzen; zwei Reihen mit 1 und 2 Atomen fixer Basis bildet sie mit den alkalischen Oxyden, eine dritte Reihe mit Silberoxyd.

Sogenanntes saures cyanursaures Kali.

0,720	trocknes Kalisalz lieferten	0,345	geschmolz. cyans. Kali.
1,320	— — —	0,634	— —

Hiernach liefern 100 Th. cyanursaures Salz 48,00 cyansaures Kali.

1 At. Kali 589,916 sind demnach in diesem Salze verbunden mit 1532,2 Cyanursäure.

Das Atomgewicht der bei 100° getrockneten Cynurasäure ist aber 1627,16 und ihre Formel ist $Cy_6 H_6 O_6$. Das Atomgewicht der mit dem Kali in dem analysirten Salze verbundenen Säure ist aber genau um die Bestandtheile von 1 At. Wasser kleiner, als das Atomgewicht der trocknen Säure. Es ist mithin bei ihrer Verbindung mit Kali 1 At. Wasser abgeschieden worden.

Die Zusammensetzung des Kalisalzes ist:

			in 100 Th. berechnet	in 100 Th. gefunden
6 At. Cyan	989,732			
4 — Wasserstoff	24,959	1514,689	72	72,28
5 — Sauerstoff	500,000			
1 — Kali . . . . , .		589,916	28	27,72
1 — Kalisalz . . .		2104,605	100	100

Nach der gewöhnlich für die wasserfreie Säure angenommenen Formel für das Kalisalz würden 100 Th. enthalten:

Kali	26,61
Cyanursäure	73,39
	100

Sogenanntes neutrales cyanursaures Kali.

0,538	Grm. trocknes Salz lieferten	0,422	cyansaures Kali.
0,900	— — — —	0,696	— —

Nach der ersten Bestimmung liefern 100 Th. Salz 78,4 cyansaures Kali, nach der zweiten 77,3.

Da nun dieses Salz doppelt so viel Kali enthält als das vorhergehende, so ist das Atomgewicht der mit 2 At. Kali verbundenen Säure 1402,9.

Man erhält nun diese Zahl, wenn von dem Atomgewichte der getrockneten Cyanursäure die Bestandtheile von 2 Atom Wasser abgezogen werden.

Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts dieses Salzes wurde es mit Kupferoxyd verbrannt. 1,1315 cyanursaures Kali lieferten 0,057 Wasser; 1,610 gaben ferner 0,0805 Wasser.

Hiernach besteht es aus:

			berechnet	gefunden	
6 At.	Cyan	989,730			
2 —	Wasserstoff	12,479	0,483	0,503	0,555
4 —	Sauerstoff	400,000			
2 —	Kali	1179,832	45,69	45,70	44,6
		2582,031			

Wäre dieses Salz aus 1 At. trockner Cyanursäure $Cy_6\,H_6\,O_6$ und 2 At. Kali zusammengesetzt, so würde es in 100 haben liefern müssen.

Wasserstoff	1,333
Kali	42,03

Nach der bisher angenommenen Zusammensetzung würde dieses Salz beim Schmelzen reines wasserfreies saures kohlensaures Ammoniak entwickeln und cyansaures Kali zurücklassen müssen.

$$C_6\,N_6\,H_6\,O_6 + 2\,KO = C_4\,N_4\,O_2 + 2\,KO + C_2\,O_4\,N_2\,H_6$$

Nach der so eben angeführten Analyse ist nicht Wasserstoff und Sauerstoff genug darin vorhanden, um die sich abscheidende Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zu verwandeln, es mufs eine bemerkbare Menge im freien Zustande entweichen oder als sog. unlösliche Cyanursäure sublimiren. Die Erfahrung bestätigt diese Voraussetzung.

Cyanursaures Silberoxyd.

Wenn man Cyanursäure genau mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein

dicker weiſser käseähnlicher Niederschlag und die Flüssigkeit reagirt alsdann sauer. Versetzt man die Cyanursäure mit überschüssigem Ammoniak und kocht den Niederschlag eine Viertelstunde in der freies Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit, so erhält man ein Salz von constanter Zusammensetzung.

Der blendend weiſse Niederschlag wird im Lichte nicht geschwärzt, man kann ihn der Temperatur der siedenden Schwefelsäure aussetzen, ohne daſs sich seine weiſse Farbe im mindesten ändert, bei etwa 300° verliert er meistens etwas Ammoniak, wenn man versäumt hat, ihn mit siedendem Wasser auszuwaschen. Der scharf getrocknete Niederschlag zieht mit groſser Begierde etwas Wasser aus der Luft an, was eine genaue Gewichtsbestimmung sehr erschwert.

Bei 100° getrocknet	gaben	0,690	Grm.	0,483	Silb.	= 70	p. c.
— —	— —	0,840	—	0,588	—	= 70	p. c.
Bei 240°	— —	0,510	—	0,361	—	= 70,65	p. c.
— —	— —	0,712	—	0,502	—	= 70,42	p. c.
Bei 300°	— —	0,694	—	0,494	—	= 71,1	p. c.

I. 1,1985 Grm. lieferten ferner 0,357 Kohlensäure und 0,009 Grm. Wasser.

II. 1,279 Grm. lieferten ferner 0,3665 Kohlensäure und 0,015 Grm. Wasser.

Dieſs gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	8,2400	7,9181
Wasserstoff	0,0007	0,0013
Silberoxyd	76,3597	76,3597

Die theoretische Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach:

6 At.	Kohlenstoff	458,61	8,17
6 —	Stickstoff	531,12	
3 —	Sauerstoff	300,00	
	Wasserstoff	000,00	
3 —	Silberoxyd	4354,80	77,14
		5644,530	

Wäre dieses Salz dem zweiten Kalisalz analog zusammengesetzt, so würde 1 At. desselben 2 At. Silber und 1 Atom Wasser geben müssen, für 100 Theile demnach 26 Wasser und 627 Silber, die niedrigsten Bestimmungen geben aber für letzteres 700 und für 1000 Theile nur 8 Th. Wasser, dessen Wasserstoff keinen Bestandtheil des Salzes ausmachen kann.

Asparaginsäure.

Wenn man Asparagin mit kaustischer Kalilauge so lange kocht, bis man nicht die mindeste Entwickelung von Ammoniak mehr bemerkt, die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure übersättigt und bis zur Trockne, zuletzt im Wasserbade abdampft, so bleibt beim Uebergieſsen des Rückstandes mit Wasser die Asparaginsäure, sehr weiſs und vollkommen kalifrei zurück.

0,583 bei 100° getrocknete Asparaginsäure lieferten 0,776 Kohlensäure und 0,280 Wasser. Der Stickstoff verhält sich in der Säure zu dem Kohlenstoff wie 1:8.

Die Säure besteht hiernach aus:			berechnet	gefunden
8 At.	Kohlenstoff	611,480	36,47	36,77
2 —	Stickstoff	177,040		
14 —	Wasserstoff	87,356	5,21	5,33
8 —	Sauerstoff	800,000		
1 At.	Säure	1676,876		

Asparaginsaures Silber.

0,533 Salz lieferten	0,330	Silber
0,663 — —	0,412	—
1,196	0,742	

100 Theile Salz enthalten mithin 62,04 Silber = 66,62 Silberoxyd.

1,0715 asparaginsaures Silber lieferten ferner 0,546 Kohlensäure und 0,1435 Wasser.

			berechnet	gefunden
8 At.	Kohlenstoff	611,480	14,04	14,07
2 —	Stickstoff	177,040		
10 —	Wasserstoff	62,397	1,41	1,47
6 —	Sauerstoff	600,000		
2 —	Silberoxyd	2903,200	66,67	66,62
		4354,117		

Gallussäure.

Nach einer Untersuchung des Hrn. Professor Otto in Braunschweig, welche er in dem hiesigen Laboratorium angestellt hat, ist bis jetzt das wahre Atomgewicht der Gallussäure unbekannt gewesen; diese Säure verbindet sich in ihren Salzen mit zwei Atomen Basis, entweder 1 At. fixer Basis und 1 Atom Wasser, oder mit zwei Atomen fixer Basis. Die zur Darstellung des Blei- und Ammoniaksalzes angewendete Säure besaſs die früher ausgemittelte Zusammensetzung.

0,533 bei 100° getrocknete Gallussäure lieferten 0,969 Kohlensäure und 0,172 Wasser. Dieſs gibt für 100 Theile:

7 At.	Kohlenstoff	535,045	49,85	50,26
6 —	Wasserstoff	37,438	3,45	3,58
5 —	Sauerstoff	500,000	46,62	46,16
		1072,483	100	100

Saures gallussaures Ammoniak.

Dieses Salz war von Herrn Robiquet dargestellt, es besaſs einen schwachen Stich ins Graugelbe und verlor beim Erhitzen nichts an seinem Gewichte.

I.	0,512 Grm.	lieferten	0,857	Kohlensäure und	0,212	Wasser
II.	0,548 —	—	0,947	— —	0,216	—
III.	0,5115 —	—	0,862	— —	0,207	—

Diese Resultate geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	46,28	47,62	46,53
Wasserstoff	4,49	4,38	4,47
Sauerstoff u. Stickstoff	49,23	49,00	49,00

und sie führen zu der Formel:

C_{14}	=	1070,09	47,6
H_{16}	=	99,83	4,44
N_2	=	177,04	
O_9	=	900,00	
		2246,96	

Gelbes gallussaures Bleioxyd.

Es war durch Fällung von überschüssigem essigsaurem Bleioxyd mit reiner Gallussäure dargestellt worden; der erste Niederschlag ist flockig und weiſs, beim Kochen wird er aber krystallinisch körnig und gelb, beim Trocknen grau, wobei er nichts am Gewichte verliert.

1,300 Bleisalz lieferten 0,990 Bleioxyd = 76,15 p. c.
1,577 — — 1,199 — = 76,03 p. c.

1,2253 Bleisalz lieferten 0,6645 Kohlensäure und 0,060 Wasser
1,0100 — — 0,541 — — 0,051 —

Dieſs gibt für 100 Th. Salz:

	I.	II.
Kohlenstoff	14,986	14,670
Wasserstoff	0,523	0,551
Sauerstoff	8,411	8,689
Bleioxyd	76,090	76,090

entsprechend folgender Formel:

7 At. Kohlenstoff	535,048	14,71
2 — Wasserstoff	12,479	0,34
3 — Sauerstoff	300,000	8,25
2 — Bleioxyd	2789,000	76,70
	3636,527	100,00

Weiſses gallussaures Bleioxyd.

Man erhält dieses Salz, indem man essigsaures Bleioxyd zu einer wässrigen Auflösung von Gallussäure bringt, mit der Vorsicht, daſs die letztere im Ueberschusse vorhanden bleibt.

Man erhält sogleich einen Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in ein weiſses, kaum grau gefärbtes krystallinisches Pulver verwandelt, unter der Loupe sind die Krystalle glänzend und durchscheinend.

Ich habe von 0,728 bei 100° getrocknetem Salz erhalten 0,422 Oxyd, dieſs gibt 58,1 p. c.

Professor Otto erhielt von 0,7365 Salz 0,585 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

Dieſs gibt für 100 Th.:

Kohlenstoff	21,8
Wasserstoff	1,6
Sauerstoff	18,5
Bleioxyd	58,1

entsprechend der Formel:

C_{14}	= 1070,090	22,190
H_{10}	= 62,479	1,296
O_9	= 900,000	18,640
2 Pb O	= 2789,000	57,874
	4821,487	100

Beim Erhitzen auf 160° verliert dieses Salz 1 At. Wasser und in diesem Zustande wird seine Zusammensetzung durch die Formel $C_7\ H_4\ O_4 + PbO$ ausgedrückt.

Gerbsäure.

Nach den von Berzelius, Pelouze und mir angestellten Analysen der Gerbsäure, ist ihre empirische Formel im getrockneten Zustande $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$. Diese Säure bildet mit den Basen mehrere Reihen von Salzen. Berzelius fand, daſs der durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Gerbsäure erhaltene Niederschlag, beim Kochen mit Wasser bleifreie Gerbsäure an letztere abgibt, während eine Verbindung zurückbleibt, welche in 100 Th. 34,21 p. c. Bleioxyd enthält, hierauf berechnet sich das Atomgewicht der Gerbsäure zu

2682,.. und es schien sich daraus zu ergeben, daſs diese Säure sich mit Bleioxyd verbindet, ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben. Die von **Berzelius** angestellte Analyse dieses Salzes mit Kupferoxyd widerspricht dieser Voraussetzung, die erhaltenen Verhältnisse stimmen, auf zwei Atome Bleioxyd berechnet, viel genauer mit folgender Zusammensetzung überein.

				gef. Berzelius.
36	At. Kohlenstoff	2751,660	52,52	52,49
30	— Wasserstoff	187,192	3,57	3,79
23	— Sauerstoff	2300,000	43,91	43,72
		5238,852		

Das von **Berzelius** analysirte Bleisalz ist hiernach:

		in 100	Berzelius.
Das obige Gewicht Gerbsäure	5238,852	66,09	65,79
2 At. Bleioxyd	2689,000	33,91	34,21
	7927,852	100	100

Ich halte diese Verhältnisse für den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des von **Berzelius** analysirten Salzes; die Säure konnte, mit Bleioxyd verbunden, diejenigen Veränderungen an der Luft nicht erfahren, denen die Säure ungebunden so leicht unterworfen ist, sodann kann ich mir durchaus die bedeutende Abweichung in dem von ihm gefundenen Wasserstoff mit dem Mehrbetrag an diesem Element in der freien Säure nicht anders erklären, auch stimmt der von ihm erhaltene Kohlenstoff vollkommen mit dem Resultat der Berechnung, und Operationsfehler in seinen Analysen anzunehmen, blos weil sie zu unsern Ansichten nicht passen, scheint mir zu voreilig zu sein. Ich bin durch alles dieses bewogen worden, einige Versuche über die gerbsauren Bleisalze anzustellen, welche wohl geeignet sind, unseren Ansichten eine bestimmtere Richtung zu geben.

Wenn man eine Auflösung von reiner Gerbsäure in eine ko-

chende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gieſst, in der Art, daſs ein Theil des letztern im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich ein gelblicher pulveriger Niederschlag, welcher ein neues Bleisalz ist. Man ist sicher, es vollkommen rein und von constanter Zusammensetzung zu haben, wenn man es eine Viertelstunde in der Flüssigkeit, welche viel Bleioxyd, allein auch einen groſsen Ueberschuſs von Essigsäure enthält, kochen läſst.

Dieses Salz ist so wenig löslich, daſs das zuletzt davon abflieſsende Waschwasser, durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefärbt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ist der Niederschlag gelblich, bei 100° getrocknet, wird er weiſsgrau. Von 0,440 Grm. des trocknen Salzes, dargestellt vermittelst einer ganz farblosen Gerbsäure, wurden erhalten 0,279 Oxyd = 63,4 p. c. 1,530 Grm. lieferten ferner 0,980 Oxyd = 64, p. c. 0,621 Grm. lieferten ferner 0,398 Bleioxyd = 64,09 p. c. 1,454 — — — 0,145 Wasser u. 1,079 Kohlens.

Hiernach enthalten 100 Th.:

Kohlenstoff	20,541
Wasserstoff	1,110
Sauerstoff	12,519
Bleioxyd	63,830
	100,000

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

18	At.	Kohlenstoff	1375,83	21,09
10	—	Wasserstoff	62,39	0,95
9	—	Sauerstoff	900,00	13,81
3	—	Bleioxyd	4183,50	64,15
			6521,72	100

Aus dem nemlichen Bleisalze von einer andern Portion etwas gefärbter Gerbsäure dargestellt, wurden 63,4, 63,7 und 63,0 p. c. Bleioxyd erhalten, was die constante Zusammensetzung dieses Salzes auſser allen Zweifel setzt.

Aus der Zusammensetzung der in diesem Salze enthaltenen Säure geht hervor, daſs das von **Berzelius** analysirte Bleisalz durch die Formel $2\,(C_{18}H_{10}O_9) + \left.\begin{matrix}2\,PbO\\4H_2O\end{matrix}\right\} + aq.$ oder durch $C_{18}H_{10}O_9 + \left.\begin{matrix}2\,H_2O\\PbO\end{matrix}\right\} + \frac{1}{2}\,aq.$ ausgedrückt werden muſs.

Da die Gallussäure eine vollkommen ähnliche Verbindung bildet, so scheint mir diese Thatsache jeden Zweifel zu beseitigen.

Weinsäure.

Die Weinsäure ist schon so oft mit dem nemlichen Erfolge analysirt worden, daſs eine neue Analyse derselben überflüssig erscheinen mag; ich hielt es nichts desto weniger für nothwendig, die Zusammensetzung ihres Silbersalzes zu kennen.

Von 0,963 weinsaurem Silber wurde erhalten 0,571 Silber.

Hiernach berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 827,9. Hieraus erhellt, daſs das weinsaure Silber die nemliche Zusammensetzung wie das von **Berzelius** analysirte weinsaure Blei besitzt.

Ich habe versucht, das in mehreren Werken beschriebene Doppelsalz von weinsaurem Kali mit weinsaurem Silber darzustellen, es ist mir aber nicht gelungen. Gieſst man salpetersaures Silberoxyd in einen groſsen Ueberschuſs einer kochenden Auflösung von neutralem weinsaurem Kali, so setzt sich beim Erkalten ein Salz in silberglänzenden Blättchen ab, es enthält keine Spur Kali, sondern ist reines weinsaures Silber. Kocht man Weinstein mit Silberoxyd, so bemerkt man eine Entwickelung von Kohlensäure, die Flüssigkeit wird bald neutral und gibt nach dem Erkalten Krystalle von essigsaurem Silberoxyd.

Das weinsaure Silberoxyd besteht aus:

	gefunden	berechnet
Silberoxyd	63,6864	63,60
Weinsäure	36,3136	36,40
	100	100

Brechweinstein.

Nach den Untersuchungen von Dulk, Wallquist, Brandes enthält frischkrystallisirter Brechweinstein zwei Atome Wasser, was er bei 100° verliert. 1000 Th. Brechweinstein verlieren demgemäſs 51,25 Wasser.

0,844 bei 100° getrockneter Brechweinstein gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,453 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

0,6835	lieferten	ferner	0,071	Wasser.
0,900	—	—	0,098	—

im Mittel gaben durch Verbrennung 1000 Th. getrockneter Brechweinstein 106,4 Wasser.

Ein Atom getrockneter Brechweinstein 4164,23 müssen durch Verbrennung 4 Atome 44,92 Wasser liefern; 1000 Th. mithin 108,.. Theile, es sind wie bemerkt, erhalten worden für diese Quantität 106,4 Wasser, was so nahe wie möglich mit der Annahme übereinstimmt, daſs dieses Salz bei 100° getrocknet 8 At. Wasserstoff enthält. Wenn man bei 100° getrockneten Brechweinstein, in einer Glasröhre über einer schwachen Spiritusflamme einer höheren Temperatur aussetzt, mit der Vorsicht, daſs man durch beständiges Drehen der Röhre, das Salz zwingt seinen Platz unaufhörlich zu wechseln, so kann es eine Temperatur von 300° vertragen, ohne daſs das Pulver seine blendend weiſse Farbe verliert. Hierbei gibt es eine sehr bedeutende Menge Wasser ab, was sich in dem oberen Theil der Röhre verdichtet und mit Flieſspapier leicht hinweggenommen werden kann.

1,182	Brechweinst.	(b. 100° getrockn.)	verlor.	b. 300°	0,065	Wass.
0,939	—	—	—	—	0,051	—
0,970	—	—	—	—	0,053	—

Man erhält mithin aus 1000 Th. bei 100° getrocknetem Brechweinstein in einer höheren Temperatur ohne die geringste Schwärzung dieses Salzes 54,6 Wasser. Dieſs ist aber genau die Hälfte derjenigen Quantität, die man daraus durch Ver-

brennung erhielt. Das bei 100° getrocknete Salz liefert im Ganzen 4 Atome Wasser, also 8 Atome Wasserstoff, von diesen kann man durch höhere Temperatur austrieben 2 Atome, die Säure des rückständigen Brechweinsteins kann mithin nicht mehr als 4 At. Wasserstoff enthalten.

Zieht man ab von 1 At. bei 100° getrocknetem Brechweinstein . . . $C_8\ H_8\ O_{10} + \left.\begin{matrix} KO \\ Sb_2\ O_3 \end{matrix}\right\}$

2 At. Wasser $H_4\ O_2$

so bleibt für das bei 300° getrocknete Salz $C_8\ H_4\ O_8 + \left.\begin{matrix} KO \\ Sb_2\ O_3 \end{matrix}\right\}$

I. 0,870 Grm. bei 300° getrockneter Brechweinstein lieferten bei der Verbrennung 0,052 Grm. Wasser und 0,489 Kohlensäure.

II. 3,510 Grm. gaben ferner 0,215 Grm. Wasser. Dieſs gibt für 1000 Th. Salz 60,97 Wasser.

Nach der Formel $C_8\ H_4\ O^8 + \left.\begin{matrix} KO \\ Sb_2\ O_3 \end{matrix}\right\}$ sollten 1000 Theile liefern 57,10 Wasser. Man kann hiernach die folgende Formel als den wahren Ausdruck des bei 300° getrockneten Brechweinsteins betrachten.

		berechnet*)	gefunden
8 At. Kohlenstoff	611,480	15,27	15,54
4 — Wasserstoff	24,959	0,64	0,67
8 — Sauerstoff	800,000	20,55	
1 — Kali	589,916	14,98	
1 — Antimonoxyd	1912,904	48,56	
1 At. Brechweinstein	3939,259	100,00	

*) Die Ursache, daſs man bei dieser Verbrennung die ganze gebildete Kohlensäure erhielt, daſs nemlich bei dem Kali keine Kohlensäure zurückblieb, beruht ohnstreitig darauf, daſs jedes At. Kali mit einem At. Antimonoxyd umgeben ist, was bei der Rothglühhitze schmilzt und die Kohlensäure, die sich mit dem Kali verbinden würde, austreibt.

Traubensäure.

1,162 Grm. traubensaures Silberoxyd lieferten 0,687 Grm. metallisches Silber. Hiernach besteht dieses Salz aus:

	gefunden	berechnet
Silberoxyd	63,527	63,60
Säure	36,273	36,40
	100	100

Diese Verhältnisse beweisen, daſs dieses Salz eine dem Bleisalz analoge Zusammensetzung besitzt.

Traubensaures Antimonoxydkali.

Man nimmt gewöhnlich an, daſs dieses Salz dem Brechweinstein analog zusammengesetzt ist. Um in dieser Beziehung auf eine positive Thatsache zu fuſsen, habe ich die darin enthaltene Quantität Kali bestimmt. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz wurde in einem verschlossenen Tiegel verkohlt, das gebildete kohlensaure Kali mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt im Wasserbade abgedampft und der trockne Rückstand geschmolzen.

4,509 lieferten 0,960 Chlorkalium. Dieſs gibt für 100 Theile Salz 21,07 Chlorkalium, entsprechend 13,46 Kali. Nach der Formel $2\,(C_4\,H_4\,O_5) + \left.\begin{matrix} KO \\ Sb_2\,O_3 \end{matrix}\right\}$ würde es in 100 Th. enthalten 13,440 Kali.

Auch dieses Salz enthält wie der Brechweinstein eine gewisse Quantität Krystallwasser, was es bei 100° leicht verliert. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz einem höheren Wärmegrad ausgesetzt, gibt ebenfalls eine neue Quantität Wasser ab.

2,686 verloren bei 260° ohne die weiſse Farbe im geringsten zu ändern 0,150 Wasser, 1000 Th. mithin 55,02 Wasser. Die Zusammensetzung desselben bei dieser Temperatur ist hiernach absolut die nemliche, wie die des Brechweinsteins.

Aepfelsäure.

Die Herren **Richardson** und **Merzdorf** beschäftigten sich im verfloſsenen Jahre mit der Untersuchung einiger äpfelsauren Salze, welche ich hier wiedergeben will, indem ich sie für zuverlässig halte.

Aepfelsaurer Kalk.

Man weiſs, daſs die Aepfelsäure sich in zwei Verhältnissen mit Kalk verbindet, zu einem sauren Salze, was leicht krystallisirt und zu einem andern, was so gut wie unlöslich im Wasser ist.

Neutraler äpfelsaurer Kalk. Beim Uebergieſsen von kohlensaurem Kalk mit verdünnter Aepfelsäure, erhält man eine vollkommene Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Flüssigkeit reagirt übrigens sehr sauer, so groſs der Ueberschuſs von Kalk auch sein mag. Wird diese Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so gerinnt sie zu einer Art von krystallinischem Brei, der sich im Wasser und überschüssiger Aepfelsäure kaum löst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\overline{\mathrm{M}}$ $CaO + aq$. Bei 200° verliert es das Wasser. Neutralisirt man Aepfelsäure genau mit Kalkwasser und läſst die Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man daraus groſse dünne glänzende Krystalle in der Form von Blättern. Die rückständige Flüssigkeit reagirt sauer. Die Krystalle lösen sich im Wasser leicht, und können an der Luft durch Verdampfen wiedererhalten werden. Erhitzt man die Auflösung aber zum Sieden, so schlägt sich weiſser unlöslicher äpfelsaurer Kalk, nemlich das vorhererwähnte Salz nieder.

0,418 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,068, bei 150° 0,052, bei 180° wo kein weiterer Verlust stattfand 0,0115 Grm., im Ganzen also 71,5 Grm., entsprechend 17 p. c. Wasser.

0,1715 Grm. bei 200° getrocknetes Salz hinterlieſsen

0,098 kohlensauren Kalk, woraus sich das Atomgewicht 1076 berechnet. Das Atomgewicht des neutralen Salzes ist 1086. Bei 150° getrocknet lieferten 0,379 Grm. 0,210 kohlensauren Kalk. Das Atomgewicht hiernach berechnet ist 1172. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz ist demnach $\overline{M}$, Ca O + 2 aq., bei 150° wird es zu $\overline{M}$, Ca O + aq. bei 200° verliert es alles Wasser. Mit dem Verlust von 1 At. Wasser verliert es vollständig seine Löslichkeit.

Saurer äpfelsaurer Kalk. 1,104 wohlkrystallisirtes und reines Salz verloren bei 100° 0,247 Grm., bei 185° fand ein neuer Verlust von 0,096 Grm. statt.

1,058 Salz hinterlieſsen ferner bei 185° getrocknet 0,820 Grm. 0,349 Grm. bei 185° getrocknetes Salz hinterlieſsen 0,1135 kohlens. Kalk. Bei dieser Temperatur getrocknet ist mithin dieses Salz $\overline{M}_2$, Ca O, aq., bei 100° $\overline{M}_2$, Ca O, 5 aq., bei gewöhnlicher Temperatur $\overline{M}_2$, Ca O, 9 aq.

Aepfelsaurer Baryt.

Kohlensaurer Baryt löst sich in verdünnter Aepfelsäure in der Kälte in Menge auf, ohne daſs die Flüssigkeit ihre saure Reaction verliert. Wenn man diese Auflösung in der Wärme abdampft, so setzt sich daraus ein schweres krystallinisches Pulver ab, was in kaltem Wasser unlöslich ist. 0,2236 Grm. dieses bei 100° getrockneten Niederschlags lieferten 0,162 kohlensauren Baryt, was zu der Formel $\overline{M}$, Ba O führt.

Wird die kalte Auflösung des Baryts in Aepfelsäure unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, so setzen sich daraus dünne durchsichtige Blätter eines Salzes ab, was sich in kaltem Wasser mit groſser Leichtigkeit wieder löst. Die Flüssigkeit, worin sich diese Krystalle gebildet halten, reagirte stark sauer, die Auflösung des Salzes selbst besaſs keine Reaction auf Pflanzenfarben.

0,6454 Grm. dieses Salzes verloren bei 220° 0,0684 Wasser = 10,6 p. c,

0,179 Grm. getrocknetes Salz hinterlieſsen 0,130 kohlensauren Baryt. Hieraus ergibt sich, daſs dieses Salz nach der Formel $\overline{M}$, $B_4\,O + 2$ aq. zusammengesetzt ist.

Wird eine gesättigte Auflösung dieses Salzes in kaltem Wasser zum Sieden erhitzt, so wird die Flüssigkeit sogleich trübe und es schlägt sich wasserfreier äpfelsaurer Baryt in Menge nieder. Bei 100° verliert dieses Salz eine gewisse Quantität Wasser, die nicht bestimmt wurde, ohne daſs es seine Auflöslichkeit einbüſste.

Aepfelsaures Kupfer.

Wenn ein Ueberschuſs von Aepfelsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd gekocht wird, so bleibt ein grünes in Säure und Wasser unlösliches Pulver, was über concentrirter Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,324 Grm. lieferten in 0,142 Kupferoxyd
0,331 — — 0,148 —

I. 1,1085 Grm. gaben 0,301 Wasser und 0,7295 Kohlensäure
II. 0,5117 — — 0,145 — — 0,324 —

Dieſs gibt für 100 Th.:

	I.	II.
Kupferoxyd	43,83	43,83
Kohlenstoff	18,19	17,60
Wasserstoff	3,00	3,13
Sauerstoff	34,98	35,44
	100	100

Diese Verhältnisse entsprechen genau der Formel 2 $\overline{M}$, + 3 CuO + 4 aq. Digerirt man kohlensaures Kupferoxyd in der Kälte mit einem Ueberschuſs von Aepfelsäure, so löst sich eine beträchtliche Menge auf. Kocht man die Auflösung, so fällt sogleich das vorhin erwähnte unlösliche Salz nieder.

Verdampft man die kalt gesättigte Auflösung bei 40 — 50° oder unter der Luftpumpe, so erhält man kleine wohlausgebildete Krystalle, von schön dunkelgrüner Farbe; die rückständige Flüssigkeit enthält eine groſse Menge freier Aepfelsäure und ist ganz farblos. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet wird dieses Salz blau.

1,463 Grm. dieses Salzes hinterlieſsen 0,683 Kupferoxyd. Das Atomgewicht des Salzes ist hiernach 1202,6 und seine Formel $2\,\overline{M} + 3\,CuO + 6\,aq$.

Löst man Kupferoxydhydrat in der Kälte in concentrirter Aepfelsäure, und vermischt diese Auflösung mit Weingeist, so schlägt sich ein bläulichgrünes Salz nieder, was auch nach dem Trocknen sich wieder leicht und ohne Rückstand im Wasser löst; die Auflösung reagirt sauer, bleibt sie einige Tage stehen, so setzt sich das vorhergehende Salz daraus ab; beim Kochen der Auflösung bildet sich ein Niederschlag, welcher das nemliche Kupfersalz mit 4 At. Wasser ist. Nach einer Analyse, welche übrigens wiederholt werden muſs, besteht dieses Salz aus $2\,\overline{M} + 3\,CuO + 5\,aq$.

Theorie.

Die vorhergehenden Versuche über die Zusammensetzung einer Reihe von Salzen, die durch organische Säuren gebildet werden, zeigen, daſs unsere gewöhnlichen Vorstellungen über die Constitution vieler Säuren geändert werden müssen. Wir sind gewohnt gewesen, diejenige Quantität Säure, welche sich mit einem Atom Basis vereinigt, als das Gewicht von einem At. Säure zu betrachten. Diese Annahme ist entschieden irrig für neun organische Säuren, so wie sie falsch ist für die Phosphorsäure und Arsensäure.

Auf ein Atom Basis enthält die Phosphorsäure $\frac{2}{3}$ Atom Phosphor und $1\frac{2}{3}$ Atom Sauerstoff. Diese Verhältnisse sind im Widerspruch mit den wohlbegründetsten Gesetzen der atomi-

stischen Theorie, sie sind im Widerspruch mit der Lehre von den Aequivalenten. Wir schreiben deſshalb einem At. Phosphorsäure die Fähigkeit zu, sich mit mehr als einem At. Basis verbinden zu können, wir nehmen an, daſs ihre Salze drei At. Basis enthalten. Jedes von diesen drei Atomen Basis kann vertreten werden durch ein Aequivalent von Wasser, was in diesem Fall, wie man voraussetzt, die Rolle einer Basis spielt. Nach den verdienstvollen Arbeiten Grahams versinnlichen wir uns die Zusammensetzung aller phosphorsauren Salze durch die folgenden Formeln, in denen MO Metalloxyd und 2 P ein At. Phosphorsäure bedeutet.

2 P + 3 aq. Phosphorsäurehydrat

2 P + 3 MO Salz mit 3 At. fixer Basis

2 P + $\left.\begin{matrix}\text{2MO}\\ \text{aq.}\end{matrix}\right\}$ Salz mit 2 At. fixer Basis und 1 At. Wasser.

2 P + $\left.\begin{matrix}\text{MO}\\ \text{2 aq.}\end{matrix}\right\}$ Salz mit 1 At. fixer Basis und 2 At. Wasser.

Man weiſs nun, daſs die Phosphorsäure aber nicht blos in Beziehung auf die abweichenden Verhältnisse, in denen sie sich mit Basen verbindet, eine Ausnahme von der gewöhnlichen Regel darstellt, sondern es ist wohl bekannt, daſs sie für sich oder in manchen ihrer Salze, wenn sie einer gewissen Temperatur ausgesetzt worden, unter Verlust von Wasser neue Eigenschaften annimmt.

Eine der am meisten hervorstechenden dieser neuen Eigenschaften ist eine Verminderung ihrer Sättigungscapacität. Die Pyrophosphorsäure vereinigt sich in allen ihren Salzen nur mit 2 Atomen Basis. Diese beiden Atome Basis können sein 2 Atome Metalloxyd, oder 1 Atom Metalloxyd neben einem Atom Wasser. Auf 1 At. Basis sind in diesen Salzen 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, also mehr an beiden Elementen, als wie in den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen ent-

halten, ihre Constitution kann man sich durch die Annahme versinnlichen, daſs in das Radical der gewöhnlichen Phosphorsäure $\frac{1}{3}$ von dem Gewichte seines Atoms an Phosphor und Sauerstoff eingegangen ist, ohne die Sättigungscapacität zu vermehren. Die Constitution derselben ist auf die nemliche Quantität Basis folgende:

3 P + 3 aq. Pyrophosphorsäurehydrat

3 P + 3 MO Salz mit 3 At. fixer Basis

3 P + $1\frac{1}{2}$ MO + $1\frac{1}{2}$ aq. Salz mit der Hälfte fixer Basis u. der Hälfte Wasser.

Die Metaphosphorsäure neutralisirt in ihren Salzen auf die nemliche Quantität Sauerstoff und Phosphor nur 1 Atom Basis, ihre Constitution auf dieselbe Basismenge, die in den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen enthalten ist, wäre hiernach:

6 P + 3 aq. Metaphosphorsäurehydrat

6 P + 3 MO ein metaphosphorsaures Salz.

Ich bin weit entfernt, die angeführten Formeln als den wahren Ausdruck für die Constitution der verschiedenen phosphorsauren Salze zu betrachten, allein für die Entwickelungen, welche ich in dieser Abhandlung zu geben habe, ist die Betrachtung derselben, gerade in der bezeichneten Form eine Erleichterung für das Verständniſs derselben.

Manche Chemiker sind geneigt, die Verschiedenheiten in den Modificationen der Phosphorsäure abzuleiten, von dem Wassergehalt, welcher in diesen Säuren in ihrem isolirten Zustande enthalten ist, in der Art also, daſs die Eigenschaft der gewöhnlichen Phosphorsäure sich mit 3 At. Basis zu verbinden, abhängig gemacht wird von den 3 Atomen Hydratwasser, welche in ihren Verbindungen mit fixen Basen ganz einfach vertreten seyn würde. Diese Erklärung weiſst wohl die bekannte Beziehung nach, in welchen die Hydrate dieser Säuren zu ihren Salzen stehen, ohne aber den geringsten

Aufschluſs zu geben, warum mit der Entfernung von einem oder zwei Atomen Wasser, die Eigenschaften der Säure auf eine so auffallende Weise sich ändern, *warum* das Hydrat der einen Säure *drei*, das der andern nur 1 oder 2 At. Wasser enthält, *warum* die Säure mit 1 At. Wasser die verlornen 2 At. Wasser nicht augenblicklich wieder aufnimmt, wenn man sie damit zusammen bringt. Man kann metaphosphorsaures Natron durch Schmelzen mit gewissen Mengen kohlensaurem Natron, nach Belieben in pyrophosphorsaures oder phosphorsaures Natron verwandlen, eine Veränderung, die ohne Wasser vor sich geht.

Es ist klar, daſs die Verwandlung der Phosphorsäure in Meta- und Pyrophosphorsäure darauf beruht, daſs in das Radikal der Säure eine neue Quantität Phosphor und Sauerstoff eingeht, in der Art, daſs das Gewicht des Atoms sich vermehrt, ohne daſs die Sättigungscapacität in demselben Verhältniſs zunimmt, vollkommen so, wie durch Hinzutreten von schwefliger Säure zu Schwefelsäure Unterschwefelsäure gebildet werden kann. Um in dieser Beziehung nicht miſsverstanden zu werden, ist es nöthig, sich die Phosphorsäure als eine flüchtige oder zersetzbare Säure zu denken. Metaphosphorsaures Natron $6\,P + 3\,NaO$ würde in diesem Fall übergehen in pyrophosphorsaures Natron durch Verlust von $3\,P$ und in phosphorsaures durch Verlust von $4\,P$.

Hr. Graham hat zwei Varietäten von phosphorsaurem Natron beschrieben, welche gleiche Zusammensetzung mit metaphosphorsaurem Natron besitzen, ohne identisch mit demselben in ihren Eigenschaften zu seyn. Die Auflösung des einen dieser Salze gibt mit neutralen Silbersalzen pyrophosphorsaures Silberoxyd und die Flüssigkeit wird sauer, dem anderen anomalen phosphorsauren Natron läſst sich durch Alkalien bei der Digestion hingegen gewöhnliche Phosphorsäure entziehen. Hier besteht also eine bestimmte nachweisbare

Verschiedenheit, welche in dem Zustande der Säure begründet seyn muſs. Es hat, und dieſs ist wohl zu beachten, derselbe Wasserverlust statt gefunden, welcher die Veränderung des phosphorsauren Natrons in Metaphosphorsäure begleitet, ohne daſs diese Umwandlung dadurch bedingt worden wäre. Es ist also offenbar, daſs wir die Ursache derselben in einer neuen Ordnung in den Atomen der Phosphorsäure zu suchen haben, die in dem einen Fall statt gefunden hat, und in den beiden andern nicht. Bis jetzt ist keine Erklärung dieser Anomalie versucht worden. Wenn man aber die vorhingegebenen Formeln betrachtet, so läſst sich diese Verschiedenheit bei gleicher Zusammensetzung auf folgende Weise versinnlichen. P_2 bezeichnet hier wie oben Phosphorsäure, P_3 Pyro- und P_6 Metaphosphorsäure.

Phosphorsäure.	Pyrophosphorsäure.	Metaphosphorsäure.
$3\,P_2 + 3\,NaO$	$2\,P_3 + 3\,NaO$	$P_6 + 3\,NaO$
	oder	
Phosphorsäure.	Pyrophosphorsäure.	Metaphosphorsäure.
$P_2, 3\,NaO + 2\,P_2$	$P_3, 3\,NaO + P_3$	$P_6, 3\,NaO$

In dem phosphorsauren Salze wäre hiernach gewöhnliches phosphorsaures Natron enthalten $P_2\,O_5$, $3\,NaO$ in Verbindung mit 2 Atom Phosphorsäure, welcher man im wasserfreien Zustande keine sauren Eigenschaften zuschreiben kann; in dem zweiten wäre die Verwandlung zur Hälfte, in dem dritten wären die Elemente der wasserfreien Säure gänzlich in das Radikal der neuen Säure eingegangen.

Wir kennen in der organischen Chemie eine Reihe von Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ungleiche Eigenschaften besitzen; bei vielen derselben weiſs man, daſs sie durch die verschiedene Weise bedingt ist, in welcher die Atome ihrer Elemente geordnet sind, die Ursache ihrer Verschiedenheit ist für den Verstand klar ermittelt. Alkohol und Methyloxyd ($C_2\,H_6\,O$) ameisensaures Methyloxyd, Essigäther

und Aldehyd besitzen einerlei Zusammensetzung, wir wissen, daſs ihre Constitution verschieden ist, hier ist keine Aufgabe mehr zu lösen.

Wir haben eine andere Klasse von Verbindungen, bei denen wir über die Ursache ihrer Verschiedenheit bei absolut gleicher Zusammensetzung so viel wie nichts wissen. Diese Klasse von Körpern nennen wir *isomere*. Die Phosphorsäure gehörte zu dieser Klasse. Jeder von uns kann sich in die Zeit zurückversetzen, wo die Entdeckung der veränderten Eigenschaften, welche diese Säure beim Glühen annimmt, gemacht wurde. Es schien mit der Säure etwas Wunderbares und Unbegreifliches vorzugehen, es war wie ein Schleier, der unsere gewöhnlichen Begriffe verdunkelte. Die Phosphorsäure hörte auf Phosphorsäure zu seyn, es schien allen unsern Ansichten eine Umwälzung bevorzustehen.

Man kennt jetzt die Gesetze dieser Veränderungen, sie sind in gewisse Grenzen eingeschlossen und in Regeln gebracht, alles hat sich auf eine unerwartet einfache Weise gestaltet. Das Resultat, was die Philosophie der Chemie daraus zog, ist sehr unbedeutend gewesen, es scheint in der That, als ob lediglich die Masse der bekannten Thatsachen um einige neue Erfahrungen vermehrt worden wäre; der Theorie ist nichts hinzugewachsen.

Der Begriff v. Neutralität ist ungewiſs.

Welches Salz der Phosphorsäure ist das neutrale? wir wissen es nicht. Wir wissen in diesem Augenblicke nur, daſs es eine Säure ist, von welcher 1 Atom 1, 2 und 3 Atome fixer Basis aufnimmt, ohne daſs man eine der neuen Verbindungen ein basisches Salz nennen kann, indem dieser Begriff für die Verbindungen eines neutralen Salzes mit 1 At. und mehr Basis festgesetzt worden ist.

Wenn wir saures Salz die Verbindung eines neutralen Salzes mit einem oder mehreren At. der nemlichen Säure nennen, so existirt ebensowenig ein saures phosphorsaures Salz.

Saure Salze sind Doppelsalze.

Es gibt unzweifelhaft aber Säuren, welche saure Salze bilden, in denen auf 1 At. Basis zwei Atome entweder wasserfreie Säure, wie beim sauren chromsauren Kali vorhanden sind, oder welche als Doppelsalze betrachtet werden können, von neutralem Salz mit dem Hydrat der Säure.

Es ist klar, daſs die Constitution beider Klassen von Verbindungen wesentlich verschieden ist; durch ihr Verhalten gegen andere Körper muſs sich diese Verschiedenheit nachweisen lassen.

In dem sogenannten sauren phosphorsauren Natron, ist nur ein At. Phosphorsäure, in dem sauren schwefelsauren Kali sind 2 At. Schwefelsäure vorhanden.

In dem sauren phosphorsauren Natron sind drei Atome Basis enthalten, zwei von diesen 3 Atomen Basis sind Wasser, welches die sauren Eigenschaften der Säure nicht aufhebt, daher die Aehnlichkeit in der Reaction mit den gewöhnlichen sauren Salzen.

Bringen wir nun zu dem sauren schwefelsauren Kali eine andere Base, welche mit dem Kali nicht isomerisch ist, und die mit der Schwefelsäure ein Salz ohne Halhydratwasser *) bildet, mit Natron z. B., so theilt sich das saure Salz in zwei neutrale, in Glaubersalz und schwefelsaures Kali, welche von einander getrennt krystallisiren.

Wird zu dem sauren phosphorsauren Natron hingegen eine gewisse Menge Kali gebracht, so entsteht phosphorsaures Natron-Kali, vollkommen analog in seiner Zusammensetzung dem sauren Salz, es enthält drei At. Basis, zwei davon sind Natron und Kali, ein Atom von den zwei vorher darin enthaltenen

*) Ich habe Halhydratwasser zum Unterschied von Krystallisationswasser dasjenige Wasser in Salzen genannt, welches nach Graham durch Aequivalente von andern neutralen Salzen abgeschieden und vertreten werden kann.

Atomen Wasser ist ersetzt durch Kali, das zweite Atom bleibt in der Zusammensetzung des neuen Salzes; es ist keine Verbindung von zwei neutralen Salzen, es ist kein Doppelsalz, wenn es auch auf ähnlichem Wege wie andere Doppelsalze hervorgebracht werden könnte.

Dieses Verhalten trennt die Phosphorsäure und Arsensäure von der gröſseren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft sich mit mehreren Atomen Basis zu verbinden, liegt an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Klasse mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nennt. *Ich betrachte diesen Character als entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden.*

In den vorstehenden Analysen habe ich den Beweis niedergelegt, daſs es viele organische Säuren gibt, die in ihren Verbindungsverhältnissen mit Basen, durchaus ähnlich sind der Phosphorsäure und Arsensäure, hierher gehören namentlich die Cyanursäure, Meconsäure, Gerbsäure und Citronsäure.

Constitution der Cyanursäure u. deren Salze.

Die Formel der getrockneten Cyanursäure ist

$Cy_6\ O_3 + 3\ aq.$

Nach dieser Formel enthält diese Säure drei At. Wasser, welche durch Basen vertreten werden können.

In dem sogenannten sauren cyanursauren Kali ist 1 Atom Wasser durch 1 At. Kali, in dem sog. neutralen sind 2 Atome Wasser durch 2 At. Kali ersetzt.

$$Cy_6\ O_3 + \left.\begin{matrix} 2\ H_2O \\ KO \end{matrix}\right\}$$ sog. saures cyanursaures Kali.

$$Cy_6\ O^3 + \left.\begin{matrix} H_2\ O \\ 2\ KO \end{matrix}\right\}$$ sog. neutral. cyanursaures Kali.

Das dritte At. Wass. kann durch Alkalien nicht vertreten werden.

Wie die Phosphorsäure, bildet diese Säure mit Silberoxyd ein Salz mit 3 At. Silberoxyd, dieses Salz enthält keinen Wasserstoff.

$$Cy_6\ O_3 + 3\ AgO$$

Vergleichen wir dieses Salz mit dem knallsauren und cyansauren Silberoxyd, so finden wir absolut dieselbe procentische Zusammensetzung, aber der Unterschied in ihren Eigenschaften kann kaum gröſser gedacht werden. Die Knallsäure kann für sich nicht dargestellt werden, mit allen Säuren, mit denen man sie aus ihren Verbindungen abscheidet, zerlegt sie sich zu neuen Producten, eine ihrer characteristischsten Eigenschaften ist ihre Fähigkeit, Doppelsalze mit den verschiedensten Basen zu bilden. Saures knallsaures Silberoxyd kann mit Ammoniak, mit Natron, Kali, Baryt; knallsaures Kupferoxyd mit den nemlichen Basen Doppelsalze bilden.

Knallsäure. Hieraus geht hervor, daſs ein At. Knallsäure 4 At. Cyan, und 2 At. Sauerstoff enthält, daſs sie im freien Zustande 2 At. Wasser enthalten muſs, die durch 2 Atome der nemlichen Basis oder durch 2 At. verschiedener Basen vertreten werden können. Die Constitution ihrer Verbindungen ist folgende:

$Cy_4\ O_2 + 2$ aq. freie Knallsäure.

$Cy_4\ O_2 + 2\ AgO$ knallsaures Silberoxyd.

$Cy_4\ O_2 + \left.\begin{matrix} AgO \\ KO \end{matrix}\right\}$ Doppelsalz von Silberoxyd und Kali.

$Cy_4\ O_2 + \left.\begin{matrix} CuO \\ KO \end{matrix}\right\}$ Doppelsalz von Kupferoxyd und Kali.

Cyansäure. Die Cyansäure bildet keine Doppelsalze, alle ihre Verbindungen enthalten auf ein Aequivalent Cyansäure, ein Aequivalent Metalloxyd.

$Cy_2\ O +$ aq. Cyansäurehydrat.

$Cy_2\ O + MO.$ Formel für alle cyansauren Salze.

Obwohl die Cyanursäure in allen ihren Verbindungen die vollkommenste Aehnlichkeit mit den Phosphorsäuren besitzt, so hört diese Aehnlichkeit völlig auf, wenn man die Pyrophosphorsäure mit der Knallsäure und die Metaphosphorsäure mit der Cyansäure vergleicht; sie besteht nur in so fern, als diese drei Cyansäuren einerlei Quantitäten Base mit den drei

Phosphorsäuren neutralisiren, allein in Beziehung auf das Säureradikal ist das Verhältniſs umgekehrt.

Mit jedem At. Cyansäure, welches als eingehend in das Radikal der Knallsäure und Cyanursäure betrachtet werden kann, wächst die Sättigungscapacität in gleichem Grade. Vermischt man neutrales cyansaures Kali mit halb so viel Essigsäure als zur vollkommenen Zersetzung erforderlich ist, so schlägt sich cyanursaures Kali nieder. Aus einer Säure also, die sich nur mit 1 At. Basis verbinden kann, entsteht durch Hinzutreten der Elemente der nemlichen Säure eine neue, welche mehrere At. Basis aufnimmt. Bei der Phosphorsäure ändert sich durch Hinzutreten von Phosphor und Sauerstoff die Sättigungscapacität nicht; auf die nemliche Quantität Basis enthält das pyrophosphorsaure Natron doppelt, das metaphosphorsaure dreimal so viel Phosphor und Sauerstoff, als wie das phosphorsaure. Die Phosphorsäure als flüchtig gedacht, würde die Metaphosphorsäure, welche nur 1 At. Basis neutralisirt, in einem ihrer Salze beim Glühen unter Verlust von Phosphor und Sauerstoff, sich in Phosphorsäure verwandlen, von welcher 1 Atom drei At. Basis aufnimmt.

Cyanursaures Kali hingegen verwandelt sich beim Glühen unter Verlust der Bestandtheile der Cyanursäure in cyansaures Kali; mit Kalihydrat geglüht erhält man aus 1 Atom cyanursaurem Kali, drei At. cyansaures Kali. Hier geht also eine Spaltung eines zusammengesetzten Atomes in drei einfachere Atome vor sich.

So groſs aber auch der Unterschied zwischen den verschiedenen Phosphorsäuren und cyansauren Salzen im Allgemeinen seyn mag, so bleibt nichts desto weniger bei beiden Klassen eine dreifache verschiedene Constitution als die Ursache ihrer Eigenthümlichkeit unverwerflich.

Meconsäure.

Die Meconsäure enthält bei 100° getrocknet drei Atome Wasser, welche durch Basen vertreten

werden können. Die Constitution derselben, so wie die ihrer Salze, ist folgende:

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + 3$ aq. getrocknete Säure.

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + 3$ AgO Silbersalz.

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + \left.\begin{matrix} H_2\,O \\ 2\ AgO \end{matrix}\right\}$ Silbersalz.

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + \left.\begin{matrix} 2\,H_2\,O \\ KO \end{matrix}\right\}$ sog. saures meconsaures Kali.

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + \left.\begin{matrix} H_2\,O \\ 2\ KO \end{matrix}\right\}$ sog. neutrales mecons. Kali.

$C_{14}\ H_2\ O_{11} + \left.\begin{matrix} H_2\,O \\ 2\,PbO \end{matrix}\right\}$ Bleisalz (Robiquet.)

Durch die Wärme und durch den Einfluſs starker Salzsäure erleidet die Meconsäure eine Veränderung; wie bei der Destillation der Cyanursäure treten die Bestandtheile zu neuen Verbindungen zusammen, bei der Cyanursäure haben die neuen Producte einerlei procentische Zusammensetzung, bei denen der Meconsäure ist sie verschieden. Von 1 At. Meconsäure trennen sich 2 At. Kohlensäure, die neue Säure, welche entstanden ist, neutralisirt aber nicht mehr 3 At. Base, sondern nur zwei At. Ich finde die Veränderung, die sie hierbei erlitten hat, sehr merkwürdig.

Komensäure. Die Meconsäure enthält 6 At., durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff, 2 andere At. gehören zu der Constitution der wasserfreien Säure, sie können nicht abgeschieden werden. Bei der Verwandlung der Mecon- in Komensäure ist ein At. Wasser auſserhalb des Radikals eingegangen in die Constitution der Säure, dieses Wasser hat eine neue Form angenommen, es kann durch Basen nicht mehr vertreten werden. Mit dem Wechsel des Platzes, den dieses At. Wasser früher einnahm, hat die Meconsäure $\frac{1}{3}$ ihrer Sättigungscapacität verloren, anstatt 3 Atome nimmt sie jetzt nur 2 At. Basis auf.

Salze mit 3 At. Basis können mit der Komensäure nicht hervorgebracht werden. Es ist klar, daſs die verminderte Sättigungscapacität der Meconsäure als ausschlieſslich abhängig betrachtet werden muſs, von der neuen Form, die das eine Atom von dem früher abscheidbaren Wasser angenommen hat, denn diese Aenderung würde als die nemliche gedacht werden können, auch wenn keine Kohlensäure weggegangen wäre. Bei dem Uebergang der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure wird $\frac{1}{3}$ Wasser abgeschieden und die Elemente der Säure, mit denen es früher verbunden war, gehen ihrer Feuerbeständigkeit wegen nicht weg, sondern treten in die Verbindung des neuen Salzes, bei der Meconsäure geht 1 Atom Wasser in die Constitution der Säure über, und von ihren Elementen scheiden sich gewisse Quantitäten ab.

Die Constitution der Komensäure und ihrer Salze ist folgende:

$C_{12}\ H_4\ O_8 + 2$ aq. krystallisirte Säure.

$C_{12}\ H_4\ O_8 + \left.\begin{matrix}\text{aq.}\\ \text{KO}\end{matrix}\right\}$ sog. saures Kalisalz.

$C_{12}\ H_4\ O_8 + 2\ KO$ sog. neutrales Kalisalz.

$C_{12}\ H_4\ O_8 + \left.\begin{matrix}\text{aq.}\\ \text{AgO}\end{matrix}\right\}$ erstes Silbersalz.

$C_{12}\ H_4\ O_8 + 2\ AgO$ zweites Silbersalz.

Ich habe sehr bedauert, daſs mein Vorrath an Meconsäure mir nicht erlaubte, die dritte Modification der Meconsäure, nemlich die Pyromeconsäure darzustellen, und ihre Salze zu untersuchen.

Bei den Analysen der Mecon- und Komensäure, die von Hrn. Robiquet angestellt sind, wurde das Entfernen der während der Mischung eingezogenen hygrometrischen Feuchtigkeit versäumt, woher es kam, daſs der Kohlenstoffgehalt vollkommen richtig, der Wasserstoffgehalt aber zu hoch ausfiel.

Bei der Analyse der Pyromeconsäure fiel die Mischung der Substanz, da sie als flüchtig erkannt war, hinweg, und man hat allen Grund, die ausgemittelte Zusammensetzung für richtig anzusehen.

Pyromecon-säure. Die empirische Formel der krystallisirten Pyromeconsäure ist nach Hrn. **Robiquet** $C_{10}\ H_8\ O_6$, sie entsteht aus der Komensäure und Meconsäure auf eine dem Anschein nach befriedigende Weise durch Subtraction von Kohlensäure.

$$\text{Komensäure } C_{12}\ H_8\ O_{10} - 2\ C\ O_2 = C_{10}\ H_8\ O_6$$
$$\text{Meconsäure } C_{14}\ H_8\ O_{14} - 4\ C\ O_2 = C_{10}\ H_8\ O_6$$

Durch die Vereinigung der krystallisirten Säure mit Bleioxyd wird 1 Atom Wasser eliminirt. Die Zusammensetzung der Säure in dem Bleisalz würde demnach sein:

$$C_{10}\ H_6\ O_5$$

und ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{3}$ von der der Mecon- und $\frac{1}{2}$ von der der Komensäure,

Die Pyromeconsäure enthält in dem Bleisalz dreimal so viel Wasserstoff als die Meconsäure, und doppelt so viel als die Komensäure, aus denen sie entstanden ist, dieser Wasserstoff hat aufgehört abscheid- und ersetzbar durch Metalle zu seyn; wenn er früher in der Form von Wasser in der Meconsäure vorhanden war, so ist es als gewiſs anzunehmen, daſs er in dem neuen Zustandeeine innigere Verbindung mit den Bestandtheilen der Meconsäure nach der Abscheidung der Kohlens. eingegangen ist.

Die Komensäure ist	$C_{12}\ H_4\ O_8 + 2\ H_2O$
es trennen sich	$C_2 \quad\ O_4$
es bleiben	$C_{10}\ H_4\ O_4 + 2\ H_2O$

Von den zwei At. Wasser, welche nicht zu der Constitution der an Basen gebundenen Säure gehören, tritt 1 At. zu den Elementen derselben, so daſs also die Pyromeconsäure zu $C_{10}\ H_6\ O_5 +$ aq. wird. Auch in diesem Fall ist die verminderte Sät-

tigungscapacität nicht dem Verlust an Kohlensäure zuzuschreiben, sondern der Aenderung des Zustandes, die das Wasser bei der Zersetzung der Komensäure erlitten hat.

Wir haben demnach auch in den verschiedenen Meconsäuren gerade wie bei den Cyansäuren eine unläugbare Aehnlichkeit mit den verschiedenen Phosphorsäuren, sie ist vollkommen für die gewöhnliche Phosphorsäure, Cyanursäure und Meconsäure; wie bei diesen tritt in der Komensäure eine der Pyrophosphorsäure, und in der Pyromeconsäure eine der Metaphosphorsäure correspondirende Verbindung auf. Die Elemente der Phosphorsäure sind keines Wechsels fähig, die Verbindung selbst ist feuerbeständig. Die Verwandlung derselben in die beiden Modificationen geht vor sich, ohne dafs man etwas anders als eine Abscheidung von Wasser bemerkt. Die Elemente der Meconsäure sind wandelbar nach den Temperaturen. Einem bestimmten Wärmegrad ausgesetzt, trennen sich von den Bestandtheilen der wasserfreien Säure gewisse Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff, das Wasser, was bei der Phosphorsäure abgeschieden wird, entweicht hier nicht, ein Theil davon geht eine innigere Verbindung mit den Bestandtheilen der Säure ein.

Citronsäure. Die Zusammensetzung der Citronsäure, so wie sie in dem Silbersalz enthalten ist, ist analog der Meconsäure, so wie diese enthält sie 11 Atom Sauerstoff und neutralisirt drei Atome Basis. Manche ihrer Salze geben einen Theil des gebundenen Wassers ohne Zerstörung der Säure durch Wärme nicht ab, andere verlieren es in gewissen Temperaturen, das citronsaure Silber ist stets wasserfrei. Die Constitution der Citronsäure und ihrer von Berzelius untersuchten Salze ist folgende:

a) Citrons. b. 16° krystallisirt $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2 O$*) $+ 2$ aq.

---

*) H_2O bedeutet hier basisches und aq. Krystallwasser.

b) Citronsäure b. 100° krystallisirt $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2O + aq$

c) die Säure a) b. 100° getrocknet $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2O$

Salze.

neutrales Bleisalz $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 PbO + aq.$ (analog d. Säure b)

sesquibas. — $C_{12} H_{10} O_{11} + \left.\begin{matrix} 2 PbO \\ H_2O \end{matrix}\right\} + 2 aq.$ (analog d. S. a.)

basisches — $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 PbO + PbO$ (analog. d. S. b.)

neutral. Barytsalz $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 BaO + 7 aq.$

dasselbe bei 100° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 BaO + aq.$ (analog d. S. b.)

— — 190° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 BaO$ (analog d. S. c.)

saures Barytsalz $2 (C_{12} H_{10} O_{11}) + \left.\begin{matrix} 5 BaO \\ H_2O \end{matrix}\right\} + 7 aq.$ *)

neutrales Kalksalz $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 CaO + 4 aq.$

dasselbe bei 100° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 CaO + aq.$ (analog d. S. b.)

basisch. Kalksalz $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 CaO + \left.\begin{matrix} CaO \\ H_2O \end{matrix}\right\}$ (analog d. S. a.)

dasselbe bei 100° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 CaO + CaO$ (analog d. S. b.)

Natronsalz bei 16° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 NaO + 4 aq.$

— b. 200° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 NaO$

Silbersalz bei 16° $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 AgO$

Die Citronsäure, der trocknen Destillation unterworfen, zerlegt sich in Wasser, in Kohlensäure und in Pyrocitronsäure. Wie ich gefunden habe, bildet die letztere mit allen Basen, *das* Silberoxyd ausgenommen, zwei Reihen von Salzen; eine Reihe worin 2 At. fixer Basis und eine andere Reihe, worin 1 At. fixer Basis und 1 Atom Wasser enthalten sind, ihre wahre Formel ist deſshalb doppelt so groſs, als wie die bisher angenommene:

$C_{10} H_8 O_6 + 2$ aq. krystallisirte Säure.

*) Berzelius erhielt von 100 Theilen dieses Barytsalzes 48,27 Baryt, nach der angegebenen Formel sollten es 48,60 seyn, ferner durch Verbrennung mit Kupferoxyd von 1000 Th. 208 Th. Wasser, nach der Rechnung sollten es 205 Th. seyn.

Pyrocitronsäure. Sie entsteht aus der Citronsäure

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\ aq.$$

indem sich 1 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure aus der wasserfreien Säure, und 1 At. Wasser, was in der krystallisirten Säure die Stelle einer Basis vertritt, ausscheidet. Eine der dritten Modification der Meconsäure correspondirende Citronsäure habe ich durch Destillation nicht erhalten können, obwohl ihre Existenz wahrscheinlich ist; es ist möglich, daſs sie weniger flüchtig ist, als die Pyrocitronsäure, und daſs die letzten Produkte der Destillation der Citronsäure von ihrer Zersetzung herkommen.

Wenn man die Zusammensetzung der Komensäure mit der Zusammensetzung der beiden Citronsäuren vergleicht, so beobachtet man eine auſserordentliche Aehnlichkeit, welche freilich nur in den Formeln liegt.

Addirt man zu den Bestandtheilen der Komensäure die Elemente von drei Atom Wasser, so hat man die Formel der wasserfreien Citronsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\ H_4\ O_8 \\ H_6\ O_3 \end{matrix}\right\} = C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$$

Wasserfreie Pyromeconsäure und Pyrocitronsäure sind von einander lediglich durch die Elemente von 1 At. Wasser verschieden, was die letztere mehr enthält.

Pyromeconsäure $C_{10}\ H_6\ O_5$ — $C_{10}\ H_8\ O_6$ Pyrocitronsäure.

Die krystallisirte Pyrocitronsäure enthält die Bestandtheile

von 2 At. Essigsäure	$C_8\ H_{12}\ O_6$
und 2 — Kohlenoxyd	$C_2\ \ \ O_2$
	$C_{10}\ H_{12}\ O_8$ oder
von 2 At. Essiggeist	$C_6\ H_{12}\ O_2$
2 — Kohlensäure	$C_2\ \ \ O_4$
und 2 — Kohlenoxyd	$C_2\ \ \ O_2$
	$C_{10}\ H_{12}\ O_8$

Diese Formeln erklären das Auftreten der Kohlensäure, der Essigsäure und des Essiggeistes; ich habe schon bemerkt, daſs man bei rascher Destillation kein Kohlenoxydgas erhält, eben so wenig habe ich die geringsten Spuren von Essigsäure nachzuweisen vermocht, offenbar ist das Auftreten dieser Produkte die Folge einer secundären Zersetzung.

Weinsäure. Aus dem ganzen Verhalten der Weinsäure geht hervor, daſs das bis jetzt angenommene Atomgewicht verdoppelt werden muſs um die Formel zu erhalten, die ihre wahre Constitution ausdrückt.

Alle bis jetzt gemachten Beobachtungen beweisen, daſs das Silberoxyd aus allen Säuren, denjenigen Wasserstoff, welcher darin in der Form von Wasser enthalten ist, vollkommen abscheidet und ersetzt durch ein Aequivalent von Silber. Diese Erfahrung erleidet keine Ausnahme.

Man hat demnach allen Grund, die Säure in dem Silbersalz als wasserfrei zu betrachten. Auf 1 At. Silberoxyd sind darin $C_4 H_4 O_5$ enthalten, auf 2 At. Silberoxyd würde ihre Formel sein:

$$C_8 H_8 O_{10}$$

Wenn man die Thatsache, daſs viele organische Säuren sich mit mehr als einem At. Basis zu neutralen Salzen verbinden können, als begründet ansieht, so müssen wir, weniger aus der Analyse eines Salzes, als aus dem Verhalten der Säure im Allgemeinen, die Formel welche ihre Zusammensetzung ausdrückt zu erforschen suchen.

Es gibt nun keine Säure, deren Verhalten auf eine auffallendere Weise von den meisten andern abweicht, als wie das der Weinsäure.

Das sogenannte saure weinsaure Kali mit irgend einer löslichen Basis gesättigt, trennt sich nicht wie die Verbindungen neutraler Salze mit dem Hydrate der nemlichen Säure, in zwei neutrale Salze, sondern die zugesetzte andere Basis nimmt

ganz einfach die Stelle des zweiten Atoms Kali ein, mit dem sich das sog. neutrale weinsaure Kali gebildet haben würde.

Die Constitution der krystallisirten Säure, so wie die ihrer Salze ist folgende:

$C_8\ H_8\ O_{10} + 2$ aq. krystallisirte Säure.

$C_8\ H_8\ O_{10} + \left.\begin{matrix}\text{aq.}\\ KO\end{matrix}\right\}$ saures weinsaures Kali.

$C_8\ H_8\ O_{10} + 2\ KO$ neutrales weinsaures Kali.

$C_8\ H_8\ O_{10} + \left.\begin{matrix}KO\\ NaO\end{matrix}\right\}$ Seignette-Salz.

$C_8\ H_8\ O_{10} + \left.\begin{matrix}KO\\ N_2\ H_8 O\end{matrix}\right\}$ Ammoniakweinstein.

$C_8\ H_8\ O_{10} + 2\ AgO$ Silbersalz.

Die Weinsäure erleidet beim Schmelzen in einer Temperatur, wobei sie noch keine Zersetzung erleidet, unter Verlust von Wasser eine Veränderung, wodurch ihre Sättigungscapacität vermindert wird.

Diese Veränderung ist absolut von derselben Art, wie die, welche die Phosphorsäure unter denselben Umständen erleidet, es entstehen zwei neue Säuren von folgender Zusammensetzung:

Die eine enthält auf 1 At. Basis oder auf 1 Atom Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_6\ H_6\ O_{7\frac{1}{2}}$, die andere auf dieselbe Quantität Basis oder Wasser eine Säure, welche nach der Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$ zusammengesetzt ist.

Drücken wir nun die Constitution der beiden Säuren auf eine richtigere Weise aus, indem wir die Mengen von Basen oder Wasser in ihren Verbindungen gleich annehmen, so haben wir

$C_8\ H_8\ O_{10} + 2$ aq. Weinsäure

$C_{12}\ H_{12}\ O_{15} + 2$ aq. acide tartrilique

$C_{16}\ H_{16}\ O_{20} + 2$ aq. — tartrelique

Ich will die Formeln dieser Säure neben die der Phos-

phorsäure setzen, die vollkommene Aehnlichkeit beider wird damit in die Augen fallend. Bezeichnen wir $C_8\ H_8\ O_{10}$ mit 2 T, so ist

Weinsäure	2 T + 2 aq.	2 P + 3 aq.	Phosphorsäure
acide tartriliq.	3 T + 2 aq.	3 P + 3 aq.	Pyrophosphorsäure
— tartreliq.	4 T + 2 aq.	6 P + 3 aq.	Metaphosphorsäure

Man sieht hier deutlich, daſs die Verwandlung der Weinsäure in die andern Säuren darauf beruht, daſs in die Constitution derselben die Hälfte der Elemente der wasserfreien Weinsäure in der einen, und in die zweite die doppelte Menge dieser Elemente eingegangen ist, ohne daſs sich damit ihre Sättigungscapacität erhöht hat.

Beim Erhitzen der Weinsäure über ihren Schmelzpunkt bildet sie zuerst Tartrilsäure, sie geht sodann in Tartrelsäure über, bei einer höheren Temperatur zerlegt sich die letztere in Kohlensäure, Wasser und zwei neue Säuren, wovon die eine krystallinisch, die andere ölartig und unkrystallisirbar ist. Diese neuen Säuren theilen sich in die beiden Atome Hydratwasser, ohne von dem neugebildeten Wasser etwas in chemischer Verbindung aufzunehmen.

$$\text{Tartrels. } C_{16}H_{16}O_{20} + 2\,\text{aq.} = \begin{cases} C_5H_6O_3 + \text{aq. krystallinische Brenzweinsäure (Pelouze.)} \\ C_6H_6O_5 + \text{aq. ölartige Brenzweinsäure (Berzelius.)} \\ C_5 \quad O_{10} \quad \text{Kohlensäure} \\ \quad H_4\ O_2 \quad \text{Wasser} \end{cases}$$

$$\overline{C_{16}H_{16}O_{20} + 2\,\text{aq.}}$$

Beim Erhitzen der Tartrelsäure verwandelt sie sich zum Theil in die sogenannte wasserfreie Weinsäure, deren weiter erfolgenden Zersetzung das Auftreten brenzlicher Produkte, welches bei dieser Operation auf keine Weise vermieden werden kann, zugeschrieben werden muſs.

Der Brechweinstein tritt aus der Reihe der weinsauren Salze gänzlich heraus, bei 250° kann er keine Weinsäure mehr enthalten. Die Zusammensetzung, die er bei dieser Temperatur besitzt, zeigt, daſs sich zwei Atome Wasser von der als wasserfrei angenommenen Weinsäure getrennt haben. Diese Ausscheidung findet statt in Folge ihrer Vereinigung mit einem Oxyde, von welchem 1 Atom, 2 At. Sauerstoff mehr enthält, als wie das Silberoxyd. Verlöre das Silbersalz oder ein anderes weinsaures Salz bei irgend einer Temperatur 2 Atome Wasser, so wären wir nicht zweifelhaft über den Ursprung dieses Wassers; die beiden Atome Wasser in der krystallisirten Säure sind durch Silberoxyd vertreten, eine neue Wasserausscheidung kann nur statt finden, wenn entweder das Silberoxyd Sauerstoff an den Wasserstoff der wasserfreien Säure, die damit verbunden ist, abtritt, oder wenn sich aus der Säure selbst und einer Portion ihres Wasserstoffs und Sauerstoffs Wasser bildet.

Bei keinem andern weinsauren Salze, auſser dem Brechweinstein bemerkt man aber, ohne die Säure zu zerstören, eine Abscheidung von Wasser in einer höheren Temperatur. Es ist mithin klar, daſs die zwei Atome Sauerstoff, den dieses Salz mehr enthält, als wie alle übrigen weinsauren Salze, an der Abscheidung von diesen 2 At. Wasser Antheil haben, daſs seine Bildung wesentlich daran geknüpft ist. Bei der Krystallisation aus Wasser nimmt der bei 250° getrocknete Brechweinstein sein verlornes Wasser wieder auf, die daraus dargestellte Weinsäure bietet nicht die geringste Verschiedenheit von der gewöhnlichen dar, welche einer solchen Veränderung nicht unterworfen worden war.

Man kann es demnach als eine ausgemachte Thatsache betrachten, daſs der Sauerstoff gewisser Oxyde, wenn sie mit wasserstoffhaltigen Säuren verbunden werden, bei einer gewissen Temperatur sich mit Wasserstoff aus der Säure ver-

bindet und Wasser bildet. Ein Theil des Oxyds muſs in Metall übergegangen seyn.

Wollte man annehmen, die Weinsäure, sowie sie in dem Silbersalz enthalten ist, enthalte noch 2 At. fertig gebildetes Wasser, so wäre ihre Zusammensetzung folgende:

$$C_8\ H_4\ O_8$$

Man weiſs nun, daſs ein Salz der Weinsäure mit einem Ueberschuſs von Kalilauge auf eine Temperatur von 200° *bis* 220° erwärmt, sich ohne Gasentwickelung zerlegt in essigsaures und kleesaures Kali. Auf 1 At. Essigsäure erzeugen sich hierbei 2 At. Kleesäure.

Nach der Formel der Säure in dem Silbersalz erklärt sich diese Umsetzung leicht, denn sie enthält die Elemente, von Essigsäurehydrat und wasserfreier Oxalsäure.

$C_4\ H_8\ O_4$ Essigsäurehydrat.
$C_4\ \ \ \ \ \ O_6$ 2 At. wasserfreie Kleesäure.
$C_8\ H_8\ O_{10}$ 1 At. Weinsäure.

Setzt man 2 Atome fertig gebildetes Wasser in dieser Säure voraus, so führt dieſs zu der Annahme, daſs die als wasserfrei betrachtete Essigsäure entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser enthält, oder daſs sie durch Hinzutreten von Wasser entsteht, welches Wasser in einen Zustand übergeht wo es aufhört abscheidbar durch Basen zu seyn.

$C_4\ H_4\ O_2 + H_2O$ wasserfreie Essigsäure
$C_4\ \ \ \ \ \ O_6$ 2 At. Kleesäure.
$C_8\ H_4\ O_8$ Weinsäure in dem getrockneten Brechweinstein.

Wenn also die Weinsäure in dem Silbersalz noch 2 Atome Wasser enthält, so ist in der wasserfreien Essigsäure ebenfalls 1 At. Wasser enthalten.

Citronsäure verhält sich mit einem Ueberschuſs von Kali erwärmt genau wie Weinsäure, aus einem Atom wasser-

freier Säure entsteht durch Hinzutreten der Elemente von 1 At. Wasser, 2 At. Essigsäure und 2 At. Oxalsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{12} & H_{10} & O_{11} \\ & H_2 & O \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} 2C_4 & H_6 & O_3 \\ 2C_2 & & O_3 \end{matrix}$$

Wenn man nun voraussetzt, daſs die wasserfreie Essigsäure 1 At. Wasser enthält, so müſste hier durch die Einwirkung des Kalis auf die Bestandtheile der Citronsäure 1 At. Wasser gebildet werden, oder sie müſste 1 At. fertig gebildetes, nicht durch Basen abscheidbares Wasser enthalten.

Ich will die Folgerungen, zu denen die Annahme von fertig gebildetem Wasser, in der als wasserfrei geltenden Weinsäure nicht weiter vervielfältigen, aus dem, was ich erwähnt habe, sieht man, daſs sie zu unwahrscheinlichen Voraussetzungen führen würden. Es bleibt mithin nichts anders übrig, als die Ausscheidung von Wasser aus dem getrockneten Brechweinstein einer partiellen Reduction des Antimonoxyds zuzuschreiben, und das wirkliche Vorhandensein einer Basis in dem Zustande von Metall in der Verbindung einer sauerstoffhaltigen Säure läſst sich, wenn auch nur für gewisse Verbindungen, nicht als Hypothese betrachten.

Die Traubensäure verhält sich in ihrer Verbindung mit Kali und Antimonoxyd genau wie die Weinsäure, sie bleibt also nach wie vor in der Klasse der isomeren, d. h. derjenigen procentisch gleich zusammengesetzten Körper, über deren Constitution wir nichts wissen. Vermuthungen über eine wirkliche Verschiedenheit zwischen Weinsäure und Traubensäure, hergeleitet von der ungleichen Innigkeit, mit welcher das Wasser in der krystallisirten Traubensäure gebunden ist, grenzen zu nahe an das Reich der Hypothesen, als daſs ich es wagen konnte, sie hier zu entwickeln. Es fehlt uns eine consequente Untersuchung aller traubensauren Salze, ich bin nicht im entferntesten ungewiſs, daſs sich eine wohlbegründete Ansicht über eine wirkliche Verschieden-

heit in der Constitution beider Säuren, daraus herleiten lassen wird.

Schleimsäure. Aus der Fähigkeit der Schleimsäure saure Salze zu bilden, so wie aus der Zusammensetzung der Pyroschleimsäure, muſs gefolgert werden, daſs ihr Atomgewicht doppelt so groſs als wie das bisher angenommene ist. Ihre Constitution, so wie die ihrer Salze, ist folgende:

$$C_{12}\ H_{16}\ O_{14} + 2\ \text{aq.}$$

$$C_{12}\ H_{16}\ O_{14} + \left.\begin{matrix}\text{KO}\\ \text{aq.}\end{matrix}\right\}\ \text{saures Kalisalz.}$$

$$C_{12}\ H_{16}\ O_{14} + 2\ \text{KO Kalisalz.}$$

$$C_{12}\ H_{16}\ O_{14} + 2\ \text{AgO Silbersalz.}$$

Es ist möglich, daſs die Veränderung, welche die Schleimsäure beim Kochen und Abdampfen mit Weingeist *erleidet*, ähnlicher Art ist wie die, welche die Meconsäure beim Uebergang in Komensäure erfährt, daſs nämlich ein Atom Wasser auſserhalb des Radicals der Säure in die Constitution der wasserfreien Säure eingeht, welches Wasser nicht mehr von Basen vertreten werden kann.

Herr Malaguti erhielt von 1,210 Silbersalz der modifizirten Säure 0,590 Silber; hieraus ergiebt sich für das Atomgewicht derselben auf 1 Atom Silberoxyd berechnet die Zahl 1320,..

Auf dieselbe Menge Silberoxyd berechnet ist aber das Atomgewicht der Schleimsäure 1208,550, man sieht demnach, daſs die modifizirte Säure die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mehr enthält, was die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften genügend erklärt.

Pyroschleimsäure. Bei der Destillation der Schleimsäure *liefert* sie Pyroschleimsäure, welche zusammengesetzt ist, nach der Formel:

$$C_{10}\ H_6 + \text{aq.}$$

In der Pyroschleimsäure hat die Schleimsäure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verloren, sie ist aus letzterer ent-

standen, indem sich von den Elementen der wasserfreien Schleimsäure 2 At. Kohlensäure und 5 At. Wasser, ferner 1 At. Wasser, was in der krystallisirten Säure die Stelle einer Basis vertrat, getrennt haben.

$$\begin{array}{l} \text{Schleimsäure} \\ C_{12}H_{16}O_{14}+2aq. = \end{array} \left\{ \begin{array}{llll} \text{1 At. Pyroschleims.} & C_{10} & H_6 & O_5 + aq. \\ \text{5 At. gebild. Wasser} & & H_{10} & O_5 \\ \text{2 At. Kohlensäure} & C_2 & & O_4 \\ \text{1 At. basis. Wasser} & & & + aq. \\ \hline & C_{12} & H_{16} & O_{14}+2aq. \end{array} \right.$$

Auch bei dieser Zersetzung ist die Rolle, die das basische Wasser in Beziehung auf das Sättigungsvermögen der Säure spielt, in die Augen fallend. Die fünf Atome Wasser, so wie die zwei Atome Kohlensäure, die sich aus den Elementen der wasserfreien Säure gebildet haben, sind darauf ohne den geringsten Einfluſs gewesen, aber die Abscheidung von 1 At. Wasser auſserhalb des Radikals, verminderte die Sättigungscapacität um die Hälfte.

Pyromeconsäure identisch mit Pyroschleims. Die Pyroschleimsäure besitzt absolut dieselbe Zusammensetzung wie die Pyromeconsäure.

$C_{10}H_6O_5 + aq.$ Pyromecons. $C_{10}H_6O_5 + aq.$ Pyroschleims.

Man kann sich, nach der Beschreibung der Eigenschaften, welche diese beiden Säuren besitzen, der Vermuthung nicht enthalten, daſs sie in allen Stücken identisch mit einander seyn dürften.

Asparaginsäure. Nach der Formel, welche ich für die Constitution der Asparaginsäure angenommen habe, enthält diese Säure 1 Aequivalent = 2 At. Stickstoff; sie sättigt in ihren neutralen Verbindungen 2 At. Basis, entweder 2 At. fixer Basis, oder 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser.

Auf 1 At. Basis enthält also diese Säure nur $\frac{1}{2}$ Aeq. Stickstoff, und dieses Verhältniſs scheint mir entscheidend für die Richtigkeit meiner Formel zu seyn.

Die Elemente dieser Säure, auf 1 At. Basis bezogen, führen zu einer Formel, welche in sich selbst unwahrscheinlich ist, nach den Principien der atomistischen Theorie kann sie nicht zugelassen werden.

Gerbsäure. Die rationelle Formel der Gerbsäure ist

$$C_{18}H_{10}O_9 + 3\,aq.$$

Das von Berzelius analysirte Bleisalz ist $C_{18}H_{10}O_9 + \left.\begin{matrix}2\,aq.\\ PbO\end{matrix}\right\}$

Das neue Bleisalz hingegen $C_{18}H_{10}O_9 + 3PbO.$

Nach dieser Zusammensetzung enthält diese Säure die Elemente von 2 At. Gallussäure und 1 At. Essigsäure = $C_{14}H_4O_6 + C_4H_6O_3$ und ihre Zersetzung bei lang anhaltender Berührung mit Wasser, ohne Zutritt der Luft, scheint einer sehr einfachen Erklärung fähig zu seyn. Ich glaube zwar nicht, daſs fertig gebildete Essigsäure in der Gerbsäure vorhanden ist, allein ich halte es nicht für unmöglich, daſs sie Gallussäure enthält. Was diese Meinung unterstützt, ist der Umstand, daſs man in wenigen Augenblicken Gerbsäure in Gallussäure verwandeln kann, wenn man sie mit überschüssigem Kali oder Natron kocht. Trägt man reine Gerbsäure in eine kochende schwache Kalilauge mit der Vorsicht, daſs etwas Kali im Ueberschuſs bleibt und läſst sie damit etwa 20 Sekunden sieden, so ist die Verwandlung schon vorsich gegangen. Wird die Flüssigkeit jetzt mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuſs versetzt und aufgekocht, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einem Brei, welcher aus Krystallen von Gallussäure und schwefelsaurem Kali besteht. Wird diese Masse zwischen Papier gepreſst und nach dem Trocknen mit Weingeist behandelt, so löst dieser eine sehr reichliche Menge Gallussäure auf, die man beim Abdampfen krystallisirt erhält. Aus der Flüssigkeit, die man von dem ersterhaltenen Brei absondert, habe ich durch Destillation keine Essigsäure erhalten. Eine Abkochung von

Galläpfeln lieferte, mit Kali und Schwefelsäure auf die nämliche Weise behandelt, eine eben so reichliche Menge von Gallussäure. Bei Anstellung dieses Versuchs erhält man je nach der Dauer des Kochens sehr wechselnde Quantitäten Gallussäure, bei längerem Kochen mit dem überschüssigen Kali, schien sich die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure zu zerlegen, wenigstens war das Aufbrausen und die Entwickelung von Kohlensäure bei der Sättigung mit Schwefelsäure bei weitem gröſser als sie hätte seyn können, wenn sie lediglich von dem Kali aus der Luft aufgenommen worden wäre. Ich habe zuletzt aus der alkalischen Lösung Krystalle erhalten, die alle Eigenschaften der Pyrogallussäure besaſsen.

Noch schneller läſst sich diese Verwandlung durch Schwefelsäure allein, also ohne Anwendung von Kali bewerkstelligen. Schlägt man nemlich eine reine Gerbsäurelösung oder auch eine Abkochung von Galläpfeln mit verdünnter Schwefelsäure nieder, wascht den Brei etwas mit verdünnter Schwefelsäure aus und trägt ihn nun, im feuchten Zustande, in kochende verdünnte Schwefelsäure, so löst er sich in groſser Menge und vollständig auf, und nach dem Erkalten erhält man eine reichliche Menge harter gelbgefärbter Krystalle von Gallussäure, die bei nochmaligem Lösen in heiſsem Wasser, durch etwas Thierkohle vollkommen entfärbt und in der gewöhnlichen Form nach dem Abkühlen erhalten werden, auch hier entwickelt sich bei der Umwandlung keine Essigsäure.

Gallussäure. Die Formel der bei 100° getrockneten Gallussäure ist $C_7\ H_6\ O_5$, ihre rationelle, muſs durch $C_7\ H_2\ O_3 + 2aq.$ ausgédrückt werden. Im krystallisirten Zustande enthält sie 3 At. Wasser, von denen 1 Atom durch Wärme entfernt, die beiden andern aber nur durch Basen abgeschieden werden

können. Das saure Ammoniaksalz, dessen Analyse in dem Vorhergehenden aufgeführt wurde, war durch Herrn **Robiquet** dargestellt, es ist mir unbekannt, auf welche Weise es erhalten wurde. Seiner Formel nach, enthält es auf 2 At. wasserfreier Galllussäure $C_{14}\,H_4\,O_6$ nur 3 At. Basis anstatt vier, nämlich 1 Aequivalent Ammoniumoxyd $N_2\,H_8\,O$ und 2 At. Wasser, der Analyse läſst sich wenigstens kein anderer Ausdruck unterlegen. Das weiſse gallussaure Bleioxyd ist bei 150° $C_7\,H_2\,O_3 + \left.\begin{matrix} H_2\,O \\ Pb\,O \end{matrix}\right\}$ bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, enthält es 1 At. Wasser, von dem es die Hälfte bei 100° und die andere bei höherer Temperatur abgiebt. Das bei 100° getrocknete Salz war der Analyse nach aus 2 Atomen des obigen gallussauren Bleioxyds $\left(2\,C_7\,H_2\,O_3 + \left.\begin{matrix} H_2\,O \\ Pb\,O \end{matrix}\right\}\right) + 1\,aq.$ zusammengesetzt.

Auch bei dem gallussauren Bleioxyd wird man bemerken, daſs die Elemente der Säure auf 1 At. Bleioxyd berechnet, zu einer nach der atomistischen Theorie durchaus unmöglichen Constitution führen, indem auf 1 At. Basis $3\frac{1}{2}$ Aeq. Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff kommen. Die Existenz dieses Salzes kann ebenfalls als ein entscheidender Beweis für das Vorhandenseyn von Säuren, die zu ihrer Neutralisation 2 At. Basis bedürfen, dienen.

Ellagallussäure. Die Verschiedenheit der Constitution der Ellagallussäure von der Gallussäure scheint sich leicht erklären zu lassen, aber mit Gewiſsheit läſst sich vor der Analyse einiger ihrer Salze nicht entscheiden, ob die folgende Formel für die erstere richtig ist:

Gallussäure.	Ellagallussäure.
$C_7\,H_2\,O_3 + 2\,aq.$	$C_7\,H_4\,O_4 + aq.$

Bei der Bildung der Ellagallussäure würden, wie bei

der Komensäure und den beiden Schleimsäuren, die Bestandtheile eines Atoms Wasser ausserhalb des Radikals eingehen in die Zusammensetzung des Radikals. Die Möglichkeit der Verwandlung der einen Säure in die andere halte ich nicht allein für wahrscheinlich, sondern für vollkommen gewiſs; zwischen beiden finden ganz ähnliche Beziehungen statt, wie zwischen den verschiedenen Phosphorsäuren. Herr Morson in London, zeigte mir ausgezeichnet reine Gallussäure, die aus reinem Gerbestoff durch Aussetzung an die Luft gebildet worden war, und nach einer Beobachtung des Herrn Prof. Erdmann erhielt er auf demselben Wege keine Spur Gallussäure, sondern nur Ellagallussäure. Eine neue Untersuchung aller dieser Verhältnisse, namentlich auch der Bildungsweise der Gallussäure ohne Zutritt der Luft, über welche wir Hrn. Robiquet sehr schöne Beobachtungen verdanken, dürfte zu sehr interessanten Entdeckungen führen.

Pyrogallussäure. Die Existenz der Ellagallussäure macht mich sehr ungewiſs hinsichtlich der Constitution der Pyrogallussäure. Im sublimirten und in dem Zustande, wie sie in dem Bleisalze vorhanden ist, drückt die Formel $C_6\ H_6\ O_3$ ihre Zusammensetzung aus; wenn Kohlensäure und Pyrogallussäure die einzigen Producte der Zersetzung der Gallussäure bei 215° sind, so würden sich von $C^7\ H_2\ O_3 + 2$ aq.

trennen 1 At. Kohlensäure $C\ \ \ O_2$

es würden übrigbleiben $C_6\ H_2\ O + 2$ aq.

Die Formel $C_6\ H_6\ O_3$ setzt voraus, daſs die beiden At. Wasser in der getrockneten Gallussäure in das Radikal der Pyrogallussäure eingegangen sind, man sieht darnach nicht ein, auf was ihre Eigenschaft beruht, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, wenn diese Fähigkeit nemlich abhängig gemacht wird von der eigenthümlichen Form, in welcher die Säuren eine gewisse Quantität Wasser gebunden enthalten.

Es ist möglich, daſs das Bleisalz noch eine Quantität Wasser enthält, was es bei höherer Temperatur vielleicht verliert. In diesem Fall würde die Constitution der Säure durch $C_6 H_4 O_2 + aq.$ auszudrücken seyn. Nach späteren Beobachtungen des Hrn. Pelouze glückt es nur selten, die Gallussäure grade auf, durch die Hitze in Kohlensäure und Pyrogallussäure zu zersetzen, in den meisten Fällen bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von Metagallussäure. Wenn aus 4 At. Gallussäure $C_{28} H_8 O_{12} + 8$ aq. sich 2 At. Pyrogallussäure und 1 Atom Metagallussäure und 4 Atome Kohlensäure bildeten, so würden 5 At. Wasser auſserhalb des Radikals der Gallussäure, in die neuen Radikale der Pyro- uud Metagallussäure eingehen, es würde auf der einen Seite das Hydrat der Metagallussäure und auf der andern Seite Pyrogallussäure-Hydrat entstehen, welches letztere 2 At. Wasser abgibt, indem es zu wasserfreier Säure wird.

$$\begin{array}{rl} & C_{28}H_8O_{12}+3aq. \\ 5aq. = & \quad H_{10}O_5 \\ \hline & C_{28}H_{18}O_{17}+3aq. \end{array} \left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\a\\a\end{array}}\right\} = \begin{array}{ll} 2\,\text{At. Pyrogalluss.} & C_{12}H_{12}O_6+2aq. \\ 1\,\text{— Metagalluss.} & C_{12}H_6O_3+aq. \\ 4\,\text{— Kohlensäure} & C_4 \quad O_8 \\ \hline & C_{28}H_{18}O_{17}+3aq. \end{array}$$

Wenn diese Vermuthungen sich bestätigen, so ist es nicht unwahrscheinlich, daſs diese beiden Säuren in der nemlichen Beziehung zu einander stehen, wie Gallus- und Ellagallussäure, in diesem Fall müſste das At. der Pyrogallussäure doppelt so groſs angenommen werden, als wie es gegenwärtig geschieht, sie würde 2 At. Basis, die Metagallussäure, 1 At. neutralisiren.

Aepfelsäure. Ich habe einige Versuche über die Aepfelsäure und die Körper, welche durch Einwirkung der Wärme daraus entspringen, angestellt, in der Absicht, um zu einer bestimmten Ansicht über ihre Constitution zu gelangen; ich bin aber nicht weit genug vorgeschritten, um begründete Vermuthungen darüber auszusprechen. Es scheint mir übrigens sehr

wahrscheinlich zu seyn, daſs das Atomgewicht der krystallisirten Aepfelsäure am richtigsten durch die Formel C_8 H_8 O_8 + 2 aq. ausgedrückt wird, ihre ausgezeichnete Neigung saure Salze und Doppelsalze der verschiedensten Basen zu bilden, stellt sie neben die Weinsäure.

Die Veränderungen, welche sie durch die Einwirkung der Wärme erfährt, sind so gründlich und genau von Pelouze untersucht worden, daſs kaum eine neue Beobachtung hinzugefügt werden kann.

Läſst man krystallisirte Aepfelsäure längere Zeit an einem warmen Orte stehen, dessen Temperatur etwas höher als ihr Schmelzpunkt ist, so verwandelt sie sich nach und nach vollständig in Fumarsäure, ohne daſs etwas anderes weggeht als Wasser, bei 120 bis 130° geht diese Umwandlung in einigen Stunden vor sich, sie verliert ihre Durchsichtigkeit, wird trübe und man hat zuletzt einen Brei von krystallinischen Blättchen von Fumarsäure, aus welchem man die Aepfelsäure, welche unverändert geblieben ist, mit kaltem Wasser leicht ausziehen kann. Dampft man diese Flüssigkeit wieder zum Syrup ab und setzt sie, wie vorher, einer erhöhten Temperatur aus, so gelingt es zuletzt, alle Aepfelsäure vollständig in Fumarsäure überzuführen.

Bringt man auf der andern Seite krystallisirte Aepfelsäure in eine kleine Glasretorte, so daſs diese etwa zur Hälfte damit angefüllt ist, und destillirt sie nun bei der stärksten Hitze, die man mittelst einer starken Spiritusflamme hervorbringen kann, so geht mit dem Wasser, Equisetsäure über, um so mehr, je schneller die Destillation betrieben wurde. In einem gewissen Zeitpunkt wird auf einmal die Masse in der Retorte fest und krystallinisch, und wenn man jetzt das Feuer entfernt, so bleibt darin ein dicker beinahe trockner Brei von farbloser Fumarsäure. Die Bildung der Equisetsäure läſst sich

vollkommen umgehen, die der Fumarsäure habe ich niemals vermeiden können. Ich weiſs nicht, ob man dieſs als einen hinreichend triftigen Grund für die Voraussetzung betrachten darf, daſs die Fumarsäure ein Produkt der Zersetzung der Equisetsäure ist.

Wenn man aber beide Säuren als vollkommen gleich zusammengesetzt annimmt, so hat man auch nicht den entferntesten Anhaltpunkt um die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften zu erklären, eine Verschiedenheit, die ohne den geringsten Zweifel in ihrer Constitution gesucht werden muſs.

Die Equisetsäure bildet mit Kali, mit Ammoniak und mit vielen andern Basen, wohl krystallisirbare saure Salze; ich habe versucht, ein Doppelsalz mit Natron und Kali darzustellen, allein das saure Kalisalz mit Natron neutralisirt, giebt eine Flüssigkeit, die selbst bei Syrupconsistenz keine Krystalle absetzt, und bei weiterem Abdampfen zu einer weiſsen Masse gerinnt, in der sich nicht unterscheiden läſst, ob sich zweierlei Salze, oder nur ein Salz mit zwei Basen gebildet hat. Das saure Ammoniaksalz mit Kali oder Natron neutralisirt, verhält sich ganz ähnlich.

Mit der Fumarsäure lieſs sich nur ein saures Salz und zwar mit Kali hervorbringen, auch bei diesem lieſs sich über seine Constitution, des nemlichen Verhaltens wegen, nichts Gewisses entscheiden.

Es ist möglich, daſs die Equisetsäure $C_8\ H_4\ O_6 + 2$ aq. und die Fumarsäure $C_4\ H_2\ O_3 +$ aq. ist, daſs also die Verwandlung der einen in die andere, auf eine ähnliche Art vor sich geht, wie die der Cyanursäure in Cyansäure, wo sich bekanntlich das Atom der einen in drei einfachere Atome der andern spaltet.

Wir kennen also im Allgemeinen drei verschiedene Klassen von organischen Säuren, die erste Klasse neutralisirt 1 At.

Basis wie die Essigsäure, Ameisensäure etc., die zweite Klasse verbindet sich mit 2 Atomen, die dritte mit drei Atomen Basis. Die erste Klasse, deren Zusammensetzung die einfachste ist, geben nur selten Pyrogensäuren, die andern erleiden in der Wärme gewisse Veränderungen, welche ähnlich sind den Veränderungen, welche die Phosphorsäure unter denselben Umständen erfährt.

Bei der Ausmittelung des Atomgewichtes einer organischen Säure ist es, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, unerläſslich, daſs man zweierlei Salze mit einer und derselben fixen Basis darzustellen suchen muſs.

Man könnte die Säuren eintheilen in *einbasische, zweibasische* und *dreibasiche*. Unter einer zweibasischen Säure würde man eine solche verstehen, deren Atom sich mit zwei Atomen Basis vereinigt, in der Art, daſs diese beiden At. Basis, zwei At. Wasser in der Säure ersetzen. Der Begriff eines basischen *Salzes* bleibt damit unverändert für die Verbindung eines neutralen Salzes mit einer neuen Quantität Basis. Wenn sich demnach mit 1 Atom einer Säure 2 und mehr Atome Basis vereinigen und es wird hierbei nur 1 Atom Wasser abgeschieden, mithin weniger, als die Anzahl der Aequivalente der fixen Basis betragen, so ist ein eigentlich basisches Salz entstanden. Das dreifach basische essigsaure Bleioxyd enthält, wie das entsprechende phosphorsaure drei Atome Bleioxyd, allein die Essigsäure ist darin in dem nemlichen Zustande zugegen, wie in dem trocknen Salz mit 1 Atom Bleioxyd. Ein phosphorsaures, cyanursaures etc. Salz mit 1 Atom fixer Basis, enthält aber in Verbindung mit derselben einen ganz andern Körper, als wie ein Salz der nemlichen Säuren mit 2 und 3 Atomen fixer Basis; in dem einen ist auf ein Atom Basis der Körper $P_2\ O_7\ H_4$ in den beiden andern $P_2\ O_6\ H_2$ oder $P_2\ O_5$ enthalten.

Die Beziehungen der dreibasischen Säuren unter einander sind also folgende:

Phosphorsäure	P_2		O_5	+ 3 aq.
Pyrophosphorsäure	P_2		O_5	+ 2 aq.
Metaphosphorsäure	P_2		O_5	+ aq.
Cyanursäure	Cy_6		O_3	+ 3 aq.
Knallsäure	Cy_4		O_2	+ 2 aq.
Cyansäure	Cy_2		O	+ aq.
Meconsäure	C_{14}	H_2	O_{11}	+ 3 aq.
Komensäure	C_{12}	H_4	O_8	+ 2 aq.
Pyromeconsäure	C_{10}	H_6	O_5	+ aq.
Citronsäure	C_{12}	H_{10}	O_{11}	+ 3 aq.
erste Pyrocitronsäure	C_{10}	H_8	O_6	+ 2 aq.
zweite Pyrocitronsäure??	C_5	H_4	O_6	+ aq.

Hypothese.

Ich habe in dem Vorhergehenden nach unserer gegenwärtigen Ansicht die Veränderungen betrachtet, welche die organischen Säuren in Berührung mit Basen erfahren und die Beziehungen beleuchtet, die zwischen den verschiedenen Produkten statt finden, welche durch die Einwirkung einer höheren Temperatur daraus gebildet werden.

Ich weiſs kaum ob diese Entwickelungen zusammengenommen eine Theorie genannt werden können, denn sie scheinen mir etwas genauer betrachtet, kaum etwas mehr als ein dürftiger Ausdruck für dasjenige zu seyn, nicht was der Geist sieht, sondern was unsere Augen sehen.

Wir beobachten, daſs beim Zusammenbringen von Cyanursäure, Meconsäure etc. mit Basen für jedes Atom Sauerstoff in der Basis die sich mit der Säure vereinigt, 1 At. Wasser abgeschieden wird. Wir setzten voraus, daſs dieses Wasser,

fertig gebildet, als solches in der Säure vorhanden war, allein wenn man nach den Gründen fragt, welche eine solche Voraussetzung rechtfertigen müssen, so findet man keine.

Wir sehen, daſs die Sättigungscapacität einer groſsen Anzahl Säuren abnimmt, mit der Abscheidung, mit der Deplacirung, dieses sogenannten basischen Wassers und können nicht begreifen, woher es kommt, daſs dieses Wasser nicht wieder aufgenommen wird, daſs die Säure ihre ursprüngliche Sättigungscapacität nicht wieder annimmt, wenn wir die modificirte Säure mit Wasser wieder zusammenbringen. Wir begnügten uns bis jetzt zu sagen, die Säure sey modificirt worden, ohne uns weiter darum zu bekümmern auf welcher Ursache diese Aenderung beruhe. Manche Säuren, wie die Weinsäure, Kampfersäure etc. besitzen im wasserfreien Zustande die Fähigkeit nicht, sich mit Basen zu verbinden, sie erhalten aber diese Fähigkeit, wenn sie wieder eine gewisse Quantität Wasser aufgenommen haben.

Diese Fragen erstrecken sich nicht auf eine einzelne Gruppe von chemischen Verbindungen, sie umfassen alle Säuren im Allgemeinen. Das Kali und Natron gehören ihrer Stellung in der elektrischen Reihe nach zu den stärksten Basen, das Silberoxyd sollte aus denselben Gründen, eine der schwächsten seyn. Nach seinen chemischen Eigenschaften ist es die stärkste aller Basen, es deplacirt aus vielen Säuren das basische Wasser, was durch Kali und Natron nicht ersetzt werden kann, wie in der Cyanur- und Meconsäure, was nur mit Schwierigkeit ersetzt wird, in den phosphorsauren und arsensauren Salzen.

Es ist gewiſs eine auffallende Erscheinung, daſs überall wo, gleichgültig in welcher Form, Phosphorsäure mit Silberoxyd zusammengebracht werden, sich stets das Salz mit drei Atomen Basis bildet, daſs keine dem gewöhnlichen sog. neutralen und

sauren phosphorsauren Natron entsprechende Silberverbindung existirt.

Wir haben ferner in dem bei 250° getrockneten Brechweinstein eine Verbindung, worin durch zwei Atome Sauerstoff, den dieses Salz mehr enthält, als die andern weinsauren Salze, 4 Atome Wasserstoff in der Form von Wasser eliminirt werden, die sich als Wasser in der Säure nicht befanden; daſs in diesem Salz ein Theil der Base im metallischen Zustande angenommen werden muſs, daſs die Säure in diesem Salze, beim Zusammenbringen mit Wasser, die Bestandtheile von Wasser wieder aufnimmt in der Art, daſs sie aufhören, Wasser zu seyn.

Unsere gewöhnlichen Ansichten reichen nicht aus, um diese Erscheinungen zu erklären, man gesteht sich nothgedrungen, daſs das Verhalten auf bis jetzt nicht beachteten Ursachen beruht; welches aber diese Ursachen sind, darüber sind wir in der schwankendsten Ungewiſsheit.

Neben der Ansicht über die Constitution der Salze, welche in diesem Augenblicke die herrschende ist, besteht noch eine andere, welche Hr. Davy für die Chlor- und Jodsäure aufgestellt, und welche Hr. Dulong auf die Verbindungen der Oxalsäure anzuwenden versucht hat. Ich wage kaum zu gestehen, daſs ich seit Jahren schon mir Mühe gegeben habe, Beweise zur Begründung dieser Hypothese aufzufinden, indem in ihr selbst, so verkehrt und widersinnig sie auch erscheinen mag, eine tiefe Bedeutung liegt, insofern sie alle chemischen Verbindungen überhaupt in eine harmonische Beziehung mit einander bringt, insofern sie die Schranke niederreiſst, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloid-Salze gezogen worden ist.

Bei unserer gemeinschaftlichen Arbeit über das Radikal der Benzoesäure war Hr. Wöhler mit mir versucht, diese An-

sichten auf die Benzoesäure und ihre mannigfaltigen Verbindungen anzuwenden, Hr. Pelouze hat mit mir gemeinschaftlich bei unsern Versuchen über die Honigsteinsäure, diese Ansicht als vorzugsweise zulässig ausgesprochen. Allein es war noch nicht an der Zeit, derselben eine bestimmtere Bedeutung zu geben.

Wenn ich nun erwähne, daſs alle Versuche, die ich in dem Vorhergehenden beschrieben habe, welche zu einer Erklärung aller Anomalien in den citronensauren Salzen, und wie ich glaube zu einer richtigen Kenntniſs der Constitution einer Reihe von Säuren geführt haben, aus dem Verfolg dieser Ansicht entsprungen sind, so wird man es verzeihlich finden, wenn ich in dem Folgenden versuche die Folgerungen der Chemiker darzulegen, die sich an diese anscheinend so widersinnige Ansicht anknüpfen lassen.

Ich habe zuvörderst einige Worte über die Constitution der Salze nach unserer gewöhnlichen Ansicht zu sagen.

Das Hydrat der Schwefelsäure ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser, welches durch Aequivalente von Metalloxyden vertreten werden kann. Wird es durch Kali ersetzt, so haben wir schwefelsaures Kali, dessen Formel durch $SO_3 + KO$ ausgedrückt wird.

Wenn wir die Ansicht von Davy auf die Schwefelsäure ausdehnen, so ist das Schwefelsäurehydrat eine Wasserstoffsäure. Es ist eine Verbindung analog der Schwefelwasserstoffsäure, worin das Radikal statt Sckwefel zu seyn, eine Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff ist

$$S + H_2$$
$$SO_4 + H_2$$

In dieser Säure wird der Wasserstoff vertreten durch Metalle, das schwefelsaure Kali ist

$$SO_4 + K$$

Gleich beim ersten Anblick besitzt diese Formel etwas Unnatürliches. Das Kalium zeichnet sich durch eine so eminente Neigung aus, sich mit Sauerstoff zu verbinden, man kann es nicht über sich gewinnen, es in dieser Form sich in dem schwefelsauren Kali zu denken. Hieran ist weiter nichts als die Gewohnheit schuld, die uns unbewuſst verführt, die Eigenschaften eines Körpers, zu übertragen in die Verbindung, die er eingegangen ist.

Wenn sich der Beweis führen lieſse, daſs in dem schwefelsauren Kali, Schwefelsäure und Kali wirklich vorhanden wären, so wäre die Aufstellung einer andern Formel ein müſsiges Spiel, was nicht die geringste Beachtung verdiente. Allein wir kennen den Zustand nicht, in dem sich die Elemente zweier zusammengesetzten Körper befinden, sobald sie eine Verbindung mit einander eingegangen sind, wir wissen nicht, wie sie gegenseitig geordnet sind. Die Stellung, in welcher wir sie uns geordnet denken, ist eine bloſse Uebereinkunft, bei der herrschenden Ansicht ist sie geheiligt durch die Gewohnheit.

Ich will die gerechten Zweifel, die man hegen kann, zugeben für diese Klasse von Salzen, man wird mir auf der andern Seite gestatten, die Zusammensetzung der Haloide als ausgemacht anzusehen. Zwischen Chlor und Kalium ist nur einerlei Art von Verbindung möglich, das Chlor ist ein einfacher Körper. Cyan ist ein Salzbilder ähnlich dem Chlor, auch die Constitution des Cyankaliums macht uns keine Zweifel. Wie aber das Schwefelcyankalium zusammengesetzt ist, darüber hat man zweierlei Ansichten.

Nach der einen Ansicht ist die Schwefelblausäure eine Verbindung von Schwefelwasserstoffsäure $S + H_2$ mit Schwefelcyan $Cy_2 S$, nach der andern enthält sie ein eigenthümliches Radikal $Cy_2 S_2$, verbunden mit einem Aequivalent Wasserstoff.

Die erstere Ansicht entspricht genau derjenigen, die wir über die Constitution der wasserhaltigen Schwefelsäure in diesem Augenblick haben, die andere entspricht der Ansicht von Davy.

Betrachtet man die Schwefelblausäure als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelcyan, so ist das Schwefelcyankalium eine Doppelverbindung von Schwefelkalium mit Schwefelcyan.

$$Cy_2\ S + SK$$

Wir sind übereingekommen, diese Art der Verbindung für nicht wahrscheinlich zu halten, weil in diesem Fall die der Kalium-Verbindung entsprechende Silberverbindung und Bleiverbindung nicht durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt werden könnte, wie es in der That geschieht, eben weil das Silber und Blei als Schwefelsilber und Schwefelblei schon darin vorhanden ist.

Wir nehmen also an, daſs in dem Schwefelcyankalium das Metall nicht in der Form von Schwefelmetall vorhanden ist,

$$Cy_2\ S_2 + K$$

und wir finden uns nun genau zu dem Schlusse geführt, der uns beim schwefelsauren Kali so unwahrscheinlich vorkam. Wir nehmen nehmlich an, daſs das Kalium, dessen Verwandschaft zum Schwefel kaum geringer ist, als die zum Sauerstoff, daſs dieses Metall in einer Schwefelverbindung existiren kann, ohne zu Schwefelkalium zu werden.

Der Wasserstoff ist also, wir sind darüber einig, in der Schwefelblausäure nicht als Schwefelwasserstoff, das Kalium in dem Schwefelcyankalium nicht als Schwefelkalium enthalten.

Wir können aber den Schwefel in dieser Verbindung ersetzen durch Sauerstoff, wir können den Sauerstoff wieder ersetzen durch Schwefel. Die erhaltene neue Wasserstoffver-

bindung ist das Hydrat der Cyansäure, die Kaliumverbindung ist cyansaures Kali.

$$Cy_2\ S_2 + H_2 \qquad Cy_2\ S_2 + K$$
$$Cy_2\ O_2 + H_2 \qquad Cy_2\ O_2 + K$$

Was uns bei der Schwefelverbindung nicht unwahrscheinlich vorkam, halten wir für widernatürlich, auf die correspondirenden Sauerstoffverbindungen überzutragen. Man sieht leicht, und weiter nichts soll dieses Beispiel belegen, daſs die Gewöhnung keineswegs zur Richtschnur und Leiterin einer Theorie gewählt werden kann.

In einer gemeinschaftlichen Arbeit über die Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure, haben wir, Hr. Professor Wöhler und ich, unter andern Produkten eine neue Säure entdeckt, welche nach der Formel $C_6\ N_4\ H_8\ O_8$ zusammengesetzt ist. Diese Formel gibt nicht den geringsten Anhaltspunkt zu einer Ansicht über ihre Constitution ab, aber die Bildung und Entstehung dieser Säure läſst sich erklären durch zwei Voraussetzungen. Man kann sie entstanden betrachten aus einer Verbindung von Kleesäure $2\ C_2\ O_3$ mit Harnstoff $C_2\ N_4\ H_8\ O_2$ oder aus Kohlensäure, Allantoin und Wasser $2\ CO_2 + C_4\ H_6\ O_3\ N_4 + H_2O$.

Beide Formeln erklären genügend ihre Bildungsweise aus Harnsäure, und die eine erklärt befriedigend eine Art von Zersetzung, wo sie in beide Produkte zerfällt.

Mit Gewiſsheit kann man nun behaupten, daſs in dieser Säure weder Harnstoff, noch Kleesäure noch Kohlensäure enthalten sind. Die zwei Ansichten sind nur Hülfsmittel, deren sich der menschliche Geist bedient, um sich Rechenschaft von gewissen Erscheinungen zu geben, und sie miteinander in Beziehung zu bringen, und nur in dieser Weise muſs man alle Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen betrachten.

Eine Theorie ist die Erläuterung positiver Thatsachen,

die uns nicht gestattet, aus dem Verhalten eines Körpers in verschiedenen Zersetzungsweisen mit apodiktischer Gewiſsheit Schlüsse rückwärts auf seine Constitution zu machen, eben weil die Produkte sich ändern mit den Bedingungen zur Zersetzung.

Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.

Unter diesem und unter keinem andern Gesichtspunkte muſs man die Theorie von Davy betrachten.

Wir sind übereingekommen, *chemische Eigenschaften* eines Körpers, die Erscheinungen, das Verhalten zu benennen, was er zeigt, wenn man ihn mit andern Materien zusammenbringt; das Verhalten organischer Körper hat uns nun dahin geführt, daſs wir mit positiver Gewiſsheit behaupten können, daſs diese chemischen Eigenschaften wechseln, je nach den Materien, die auf den Körper einwirken. Diese Eigenschaften sind demnach nichts absolutes, sie gehören dem Körper nicht an. Jede Theorie ist mangelhaft und unzulässig, sobald sie auf die Zersetzungsweise gegründet ist. Wir haben ferner die Erfahrung gemacht, daſs gewisse Klassen von Körpern bei ihrer gegenseitigen Berührung einerlei Erscheinungen zeigen, daſs z. B. Metalloxyde und gewisse andere Körper mit anderen Zusammensetzungen Verbindungen bilden, nemlich Salze, die sich auſserordentlich ähnlich sind. Hieraus ergab sich eine Trennung der Verbindungen in Säuren und Basen. Das Resultat der Berührung einer Säure und Basis ist die Bildung eines Salzes; die allgemeinste Erscheinung, die man hierbei bemerkt, ist die Ausscheidung einer gewissen Menge Wassers. Der Erfolg der Verbindung von Kalk mit Schwefelsäure oder von Kalk mit Chlorwasserstoffsäure ist absolut der nemliche, in beiden Fällen entsteht ein Körper von ähnlichen Eigenschaften, in beiden wird eine und dieselbe Menge Wasser abgeschieden.

Wir nehmen an, daſs das Wasser in dem einen Fall erst gebildet, in dem andern lediglich abgeschieden wird. In der Erklärung dieser Erscheinung folgen wir also zwei Ansichten, bei den Sauerstoffsäuren der Ansicht von Lavoisier, bei den Wasserstoffsäuren der Ansicht von Davy.

Betrachten wir nun die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Salze aus einem höheren und allgemeineren Gesichtspunkt, nehmen wir an, die Elemente der Sauerstoffsäuren seyen uns bis auf den Wasserstoff unbekannt, bezeichnen wir sie mit X, so ist:

$X + K$ schwefelsaures, oxalsaures etc. Kali.
$2\,X + Pt$ schwefelsaures Platinoxyd.
$3\,X + Al_2$ schwefelsaure, salpetersaure Thonerde
entsprechend den Verbindungen:
$Cl_2 + K$ Chlorkalium.
$2\,Cl_2 + Pt$ Platinchlorid.
$3\,Cl_2 + Al_2$ Chloraluminium.

Eine Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd in Berührung, zerlegt sich mit ihm, aber nicht unter allen Umständen, in ein Haloidsalz und in Wasser, wir haben Ausnahmen gestattet bei der Thonerde, bei der Magnesia und andern Metalloxyden; wir haben angenommen, daſs Cyankalium sich mit Wasser zerlege, daſs die Auflösung Blausäure und Kali enthalte. Eine Verbindung einer Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd ist also möglich, ohne daſs eine gegenseitige Zersezzung erfolgt. Wir wissen aber, daſs, wenn zu blausaurem Kali ein anderes Cyanmetall gebracht wird, daſs in diesem Fall das blausaure Kali reduzirt wird, zu Cyankalium, was als solches in die neue Verbindung eingeht.

Die Auflösung der Bittererde in Salzsäure verhält sich auf ähnliche Weise, aus Wasser krystallisirt ist die Verbindung:

$$Cl^2\ H_2 + OMg + 4\ aq.$$

Bringen wir dazu Salmiak oder ein anderes Haloidsalz, augenblicklich erfolgt, wie bei dem blausauren Kali, eine Reduction zu Chlormagnesium, es entsteht eine Doppelverbindung, die sich abdampfen und von allem Wasser befreien läſst, ohne die Veränderung zu zeigen, welche man an der salzsauren Magnesia beobachtet, es entsteht

$$Cl_2, Mg + Cl_2\ N_2\ H_8$$

Vergleichen wir nun dieses Verhalten mit dem der sauerstoffsauren Salze, so finden wir eine auſserordentliche Aehnlichkeit, auch bei diesen hat man viele kennen gelernt, welche das Wasser in zweierlei Zuständen gebunden enthalten, als Krystallwasser, was bei 100° entfernt werden kann, und als Halhydratwasser, was augenblicklich abgeschieden wird, wenn die Verbindung, die es enthält, mit gewissen andern zusammenkommt.

Das Salz $X\ H_2 + O\ Mg + 6$ aq., krystallisirte schwefelsaure Magnesia, wird bei Berührung mit schwefelsaurem Kali, Ammoniak etc. augenblicklich zu $X\ Mg + X, K.$ etc.

Wir sagen, daſs der Salmiak, zu salzsaurer Magnesia gebracht, eine Wasserbildung aus den Bestandtheilen der letztern zur Folge hat; bei dem Bittersalz nehmen wir an, daſs fertig gebildetes Wasser vorhanden war, dessen Platz von einem Salze eingenommen wurde.

Um eine und dieselbe Erscheinung zu erklären, bedienen wir uns also zweierlei Formen, wir sind gezwungen, dem Wasser die mannigfaltigsten Eigenschaften zuzuschreiben, wir haben basisches Wasser, Halhydratwasser, Krystallwasser, wir sehen es Verbindungen eingehen, wo es aufhört, eine von diesen drei Formen anzunehmen, und dieſs alles aus keinem andern Grunde, als weil wir eine Schranke zwischen Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen gezogen haben, eine Schranke, die wir in den Verbindungen selbst nicht bemerken, sie haben in allen ihren Beziehungen einerlei Eigenschaften. Schwefel-

saurer Baryt verbindet sich mit Chlorbarium, mit salpetersaurem Baryt, wir sagen, daſs sie aus Flüssigkeiten gefällt, einander niederreiſsen; salpetersaures Silberoxyd verbindet sich mit Cyansilber; Chlorkalium, spielt gegen Chromsäure dieselbe Rolle, wie chromsaures Kali. Haloidsalze und Sauerstoffsalze sind Verbindungen derselben Art, der nemlichen Klasse. Nach dem Gesichtspunkte der Lavoisier'schen Theorie enthalten die sauerstoffsauren Ammoniaksalze, Ammoniumoxyd, ihre Constitution ist eben so einfach nach der Ansicht von Davy.

$Cl_2\ H_2 + N_2\ H_6 = Cl_2 + N_2\ H_8$ ist Salmiak

$X\ H_2 + N_2\ H_6 = X + N_2\ H_8$ ist jedes sauerstoffsaure Ammoniaksalz.

Soweit ich die Salze in dem Vorhergehenden mit einander verglichen habe, ist die Theorie von Davy weiter nichts, als eine von der gewöhnlichen verschiedene Vorstellung, die man nach Gutdünken annehmen und verwerfen kann, indem sie nur zu einer Verallgemeinung mancher Erscheinungen, aber keineswegs zu Folgerungen führt, welche werthvoll für unsere Untersuchungen erscheinen, die uns zu einer tieferen Ergründung der Natur der Körper zu führen vermögen.

Allein seine Theorie führt weiter, wie ich jetzt entwikkeln will.

Davy's Ansicht entsprang aus dem Verhalten des chlorsauren und jodsauren Kalis; aus der Zersetzung dieser Salze in einer höheren Temperatur in Sauerstoffgas und Chlorkalium ohne Aenderung der Neutralität glaubte er schlieſsen zu müssen, daſs das Kalium nicht als Oxyd in diesen Salzen enthalten sey; in Beziehung auf das jodsaure Kali weiſs man insbesondere, daſs das Kali durch Jod nicht zerlegt, daſs der Sauerstoff von dem Jod nicht ausgetrieben wird. Davy schlieſst folgendermaſsen: Die Salzsäure ist eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff $Cl_2 + H_2$

In das Radikal der Salzsäure können ein und mehrere Atome Sauerstoff aufgenommen werden, ohne Aenderung ihrer Sättigungscapacität, denn diese Fähigkeit ist nach ihm allein abhängig von dem Wasserstoff der Säure, welcher sich auſserhalb des Radikals befindet

Salzsäure	$Cl_2 + H_2$
Unterchlorige Säure	$Cl_2\ O_2 + H_2$
Chlorige Säure	$Cl_2\ O_4 + H_2$
Chlorsäure	$Cl_2\ O_6 + H_2$
Ueberchlorsäure	$Cl_2\ O_8 + H_2$

Säuren sind hiernach gewisse Wasserstoff-Verbindungen, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle.

Neutrale *Salze* sind diejenigen Verbindungen derselben Klasse, worin der Wasserstoff vertreten ist durch das Aequivalent eines Metalls. Diejenigen Körper, die wir gegenwärtig wasserfreie Säuren nennen, erhalten ihre Eigenschaft mit Metalloxyden Salze zu bilden, meistens erst beim Hinzubringen von Wasser, oder es sind Verbindungen, welche in höheren Temperaturen die Oxyde zerlegen.

Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser, für die Constitution der neuen Verbindung ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt, in vielen wird es durch die Reduktion des Oxyds gebildet, in andern mag es auf Kosten der Elemente der Säure entstehen, wir wissen es nicht.

Wir wissen nur, daſs ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kein Salz gebildet werden kann, und daſs die Constitution der Salze analog ist den Wasserstoffverbindungen, die wir Säuren nennen. Das Princip der Theorie von Davy, welches bei der Beurtheilung derselben vorzugsweise im Auge behalten werden werden muſs, ist also, daſs er die Sättigungs-

capacität einer Säure abhängig macht von ihrem Wasserstoffgehalt oder von einer Portion ihres Wasserstoffs, so daſs, wenn man die übrigen Elemente der Säure zusammengenommen, das Radikal derselben nennen will, die Zusammensetzung des Radikals nicht den entferntesten Einfluſs auf diese Fähigkeit besitzt.

Nehmen wir Schwefelwasserstoff, lassen wir Sauerstoff, Schwefel und Sauerstoff in den mannigfaltigsten Verhältnissen in das Radikal eingehen, die Sättigungscapacität bleibt ungeändert

$S + H_2$ Schwefelwasserstoff.
$SO_3 + H_2$ schweflige Säure.
$SO_4 + H_2$ Schwefelsäure.
$S_2O_3 + H_2$ Unterschweflige Säure.
$S_2O_6 + H_2$ Unterschwefelsäure.
$SO_5N_2 + H_2$ Nitroschwefelsäure.
$S_2Cy_2 + H_2$ Schwefelcyanwasserstoffsäure.
$S_3C_2 + H_2$ Kohlenschwefelsäure.

Wir bedürfen in der organischen Chemie einer Erklärung der Entstehung einer Menge zusammengesetzter Säuren, deren Existenz feststeht, über deren Bildungsweise und Verhalten uns die herrschende Ansicht nicht den geringsten Aufschluſs gibt.

Wir haben eine groſse Anzahl Säuren kennen gelernt, in deren Radikal wir die mannigfaltigsten Verbindungen eingehen sehen, ohne daſs damit ihre Sättigungscapacität geändert wird. In die Zusammensetzung der Ameisensäure kann ein Atom eines sehr complicirten Körpers, das Bittermandelöl, eingehen, und ihre Sättigungscapacität bleibt die nemliche; Beispiele dieser Art lassen sich in Menge finden, ich erwähne sie hier nicht.

Wir sehen Benzoesäure mit ihrem sogenannten Wassergehalt in das Radikal von zwei Atomen Schwefelsäure eingehen, und die Sättigungscapacität der letzteren bleibt unver-

ändert. Man kann hier nachweisen, warum die Sättigungscapacität nicht um diejenige sich vermehrt hat, welche die krystallisirte Benzoesäure an und für sich besaſs. Ein Atom dieser Säure sättigt nur zwei Atome Basis, zwei Atome Schwefelsäure und 1 Atom Benzoesäure sollten 3 Atome neutralisiren. Aber auf Kosten der Benzoesäure sind die beiden Atome Schwefelsäure reduzirt worden zu Unterschwefelsäure, welche nur 1 Atom Basis aufnimmt, die Benzoesäure, welche hinzugetreten ist, hat ihre Sättigungscapacität behalten.

Die Brombenzoesäure Peligots ist eine Wasserstoffsäure, ihr Verhalten schlieſst über ihre Constitution jede andere Vorstellung aus. Die Zersetzung der Knallsäure, die Entstehung einer chlorhaltigen Säure, welche in dem nemlichen Radical 10 Atome Chlor enthält, kann auf keine andere Art erklärt werden.

Die anorganische Chemie muſs diese Ansicht über die Constitution der Säuren verwerfen, weil sie eine Menge nicht darstellbarer Radikale voraussetzt, weil das Experiment ihre Existenz im isolirten Zustande leugnet. Dieser Einwurf bedeutet wenig in der organischen Chemie, alle organischen Säuren sind bis auf zwei oder drei Ausnahmen ebenso hypothetische Körper, sie sind eben so unbekannt, als wie die Radikale, zu denen Davy's Ansicht führt; wasserfreie Oxalsäure, Essigsäure etc. sind nur Vorstellungen, die sogenannten wasserfreien organischen Säuren haben ihre Sättigungscapacität verloren.

Wenden wir die Ansicht Davy's auf die Phosphorsäure an, so finden wir folgende Beziehungen:

Der Phosphor verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Wasserstoff, die bekannteste dieser Verbindungen ist zusammengesetzt nach der Formel

$$P_2 + H_6$$

Wenn in das Radikal dieses Phosphorwasserstoffs 8 At.

Sauerstoff aufgenommen werden, so entsteht die gewöhnliche Phosphorsäure $P_2\ O_8 + H_6$
sie muſs hiernach Salze bilden, worin der Wasserstoff ganz oder zum Theil vertreten ist durch Aequivalente von Metallen; mit Metalloxyden zusammengebracht, wird der Wasserstoff reduzirt von dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, diejenigen Oxyde, in denen der Sauerstoff am schwächsten gebunden ist, werden diese Reduktion leichter bewirken als andere. Das Silberoxyd steht unter allen oben an.

Bei den Oxyden der Alkalien, welche den Sauerstoff mit groſser Kraft gebunden enthalten, geht diese Reduktion schwieriger vor sich; in dem nemlichen Verhältniſs als der Wasserstoff der Säure abnimmt und ersetzt ist, wächst die Verwandschaft des Radikals zu dem gebliebenen Wasserstoff, nur durch vermehrte Masse des Alkalis kann diese Reduktion bewerkstelligt werden. Bei vielen Säuren, welche der Phosphorsäure ähnlich zusammengesetzt sind, kann sie ausschlieſslich nur durch Silberoxyd geschehen. Die Salze der Phosphorsäure nehmen folgende Form an:

$P_2 O_8 + H_6$ Phosphorsäure.

$P_2 O_8 + \left.\begin{matrix} H_2 \\ 2\,K \end{matrix}\right\}$ sog. neutrales Salz.

$P_2 O_8 + \left.\begin{matrix} H_4 \\ K \end{matrix}\right\}$ saures Salz.

$P_2 O_8 + 3\ K$ sog. basisches Salz.

$P_2 O_8 + 3\ Ag$ Silbersalz.

Nach der Zusammensetzung des phosphorigsauren Bleioxyds ist die phosphorige Säure

$$P_2\ O_6 + 6\ H$$

Von den 6 Atomen Wasserstoff, die sie enthält, können nur 4 Atome durch Metalle vertreten werden. Das Bleisalz ist

$P_2 O_6 + \left.\begin{matrix} H_2 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\}$

Wenn die Phosphorsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so tritt ein Theil des Wasserstoffs auſserhalb des Radikals, an ein Aequivalent Sauerstoff des letztern, es entsteht Wasser, was abgeschieden wird, und zwei neue Säuren, die Pyro- und Metaphosphorsäure.

$P_2\ O_7 + H_4$ Pyrophosphorsäure

$P_2\ O_6 + H_2$ Metaphosphorsäure.

Das ganze Verhalten der Cyanur-, Mecon- und Citron-Säure deutet darauf hin, daſs sie im getrockneten Zustande kein Wasser enthalten, nach Davy's Ansicht ist ihre Constitution folgende

$Cy_6\ O_6 + 6\ H$ Cyanursäure $C_{14}\ H_2\ O_{14} + 6\ H$ Meconsäure.

Die Salze dieser Säuren sind den phosphorsauren analog zusammengesetzt, ihre Beziehungen zu den Modificationen der Phosphorsäure habe ich in dem Vorhergehenden berührt.

Nach der Ansicht von Davy ist es vollkommen gleichgültig, ob Elemente des Radikals der Säure hinweggenommen werden, oder ob neue hinzutreten. Das Sättigungsvermögen hängt davon nicht ab.

Die Metameconsäure ist

$C_{12}\ H_4\ O_{10} + H_4$

Die Pyromeconsäure $C_{10}\ H_6\ O_6 + H_2$

Beide entsprechen in dieser Form der Pyro- und Metaphosphorsäure, dasselbe gilt für die Knall- und Cyansäure.

Davy's Ansicht leitet zu der Möglichkeit der Existenz gewisser Wasserstoffverbindungen der Radikale der Mecon- und Chinasäure z. B., welche Basen sind. Man weiſs in der That nicht, in welche Klasse von Körpern der Phosphorwasserstoff gehört, gegen Jodwasserstoffsäure spielt er offenbar die Rolle des Ammoniaks, gegen manche Oxyde verhält er sich wie eine Wasserstoffsäure. Die Ursache der Fähigkeit der organischen Basen, die Säuren zu neutralisiren, muſs in ihrer Constitution begründet liegen, aber die groſse Anzahl

von Atomen, welche in einem Aequivalent dieser Basen enthalten sind, die Ungewiſsheit, in welcher man sich über ihre wahre Zusammensetzung befindet, macht alle Nachforschungen um bestimmte Beziehungen zwischen diesen Körpern und den eigenthümlichen Säuren, die neben ihnen vorkommen, aufzufinden, zu einem sehr unbefriedigenden Spiel mit Hypothesen.

Wir kennen aber in dem Melamin, Ammelin und Ammelid organische Basen von einfacherer Zusammensetzung, wir wissen, daſs das erstere verwandelt werden kann in die beiden andern, wir wissen, daſs jede von ihnen in Cyanursäure übergeführt werden kann, es läſst sich bei diesen Körpern und der Cyanursäure ein Zusammenhang nicht verkennen.

Nach Davy's Ansicht ist es wahrscheinlich, daſs eine Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff existirt, von welcher die Salpetersäure abzuleiten wäre, welche weniger Wasserstoff enthält als wie das Ammoniak. Sie würde aus 2 Atom Stickstoff und 2 Atomen Wasserstoff zusammengesetzt seyn $N_2 H_2$, in dem Amid kennen wir bekanntlich eine andere, welche doppelt so viel Wasserstoff enthält.

Bei der Umwandlung des Melamins in Cyanursäure beobachten wir nun Folgendes: Bei der ersten Einwirkung einer Säure wird dem Melamin eine gewisse Menge Stickstoff und Wasserstoff entzogen, und ersetzt durch Sauerstoff, das entstandene Produkt ist Ammelin, bei fortdauernder Zersetzung erfolgt eine neue Entziehung von Stickstoff und Wasserstoff, eine neue Aufnahme eines Aequivalents Sauerstoff, es entsteht Ammelid, zuletzt geht das Ammelid in Cyanursäure über, und damit ist die Grenze der Zersetzung erreicht.

Das Melamin ist nach der Formel $C_6 N_{12} H_{12}$ zusammengesetzt. 6 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff bleiben in der Cyanursäure, 6 andere Atome Stickstoff und Wasserstoff sind ersetzbar durch Sauerstoff. Der Versuch lehrt demnach, daſs die eine Hälfte des Stickstoffs und Wasserstoffs in diesem

Körper in einer andern Form enthalten ist, als die andere Hälfte; welche Ansicht man auch haben mag, diese Thatsache kann nicht geleugnet werden. In allen diesen Fällen sehen wir eine Quantität Stickstoff und Wasserstoff, ausdrückbar durch die Formel NH, ersetzt durch 1 Atom Sauerstoff, setzen wir, NH = M und nehmen wir an, der Kohlenstoff sey in diesen Basen als Cyan enthalten, so haben wir

$Cy_6\ O_6 + H_6$ Cyanursäure
$Cy_6\ M_6 + H_6$ Melamin
$Cy_6\ M_4\ O_2 + H_6$ Ammelin
$Cy_6\ M_3\ O_3 + H_6$ Ammelid
$Cy_6\ O_3\ O_3 + H_6$ Cyanursäure.

Das merkwürdigste in diesen Formeln ist ohnstreitig ihre Aehnlichkeit mit dem Ammoniak, so wie dieses aus einem Radikale in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff besteht, so das Melamin und die beiden andern. Aus der Zusammensetzung der Salze dieser Basen geht hervor, daſs sie analog sind den Ammoniaksalzen; bezeichnen wir ihr Radikal mit R, so ist $R\ H_8\ O$ die Basis in ihrer Verbindung mit Sauerstoffsäuren, das chlorwasserstoffsaure Melamin ist nach der Formel $Cl_2\ R\ H_8$ zusammengesetzt. *)

Bei diesen Umwandlungen beobachtet man, daſs die basischen Eigenschaften in dem nemlichen Verhältnisse abnehmen, als die Quantität des Sauerstoffs zunimmt, welche in das Radikal eingeht. Das Melamin ist die stärkste Basis, das Ammelid ist Basis und Säure, es verbindet sich mit Säuren und Alkalien.

Das besondere Verhalten der Citronsäure und Aepfelsäure bei ihrer Sättigung mit Kalk und Baryt gibt zu einer andern Betrachtung Veranlassung. Die kalt bereiteten Salze sind sehr löslich im Wasser, beim Erwärmen erfolgt eine Zersetzung, es schlägt sich ein schwer- oder unlösliches Salz nieder, was

*) 0,4466 Grm. lieferten 0,178 Wasser und 0,361 Kohlensäure.

von dem löslichen nur durch einen kleineren Wassergehalt verschieden ist, dieses Wasser wird von dem unlöslichen Salz nicht wieder aufgenommen. Es ist denkbar, daſs in den löslichen Salzen die Säure und Basis unverändert enthalten sind, und daſs sie erst bei Anwendung von Wärme sich gegenseitig ganz oder theilweise reduziren.

Ich habe erwähnt, daſs die so eben entwickelte Ansicht mich zu Versuchen über die Zusammensetzung mehrerer organischen Säuren geführt hat, die Resultate sind in dem ersten Abschnitt dieser Abhandlung niedergelegt, der einfache Schluſs, daſs in der Ansicht von den Wasserstoffsäuren, das Silberoxyd, seiner leichten Reduzirbarkeit wegen, vorzugsweise dienen müsse, um das wahre Atomgewicht einer Säure zu bestimmen, leitete ohne Weiteres zur Aufklärung aller Anomalien der citronsauren Salze, man hat Ursache zu fragen, ist die Ansicht wahr, weil sie zu Entdeckungen führen kann? Diese Frage ist schwer zu beantworten, man darf sich bei der Prüfung und Anwendung der neuen Theorie, von diesen Resultaten nicht bestechen lassen. Jede Ansicht führt zur Anregung sie zu prüfen, zu bestätigen, sie führt zu Versuchen, zu Arbeiten. Wenn man aber arbeitet, so ist man stets sicher, Entdeckungen zu machen, gleichgültig, von wo man ausgeht.

Auch Hr. Laurent hat in dem Sinne seiner Ansicht über die Constitution der organischen Körper, Entdeckungen gemacht. Sind diese Theorien deſshalb in unsern Augen als wahr erkannt worden? Wir alle zweifeln daran.

So ist es denn mit der Theorie, die ich entwickelt habe, es ist eine allgemeinere Form, die chemischen Verbindungen mit einander in bestimmte Beziehungen zu bringen. Wir sind ungewiſs, ob diese Form den wahren Beziehungen entspricht, und soviel kann man mit Bestimmtheit behaupten, daſs die gegenwärtig herrschenden Ansichten groſse Lücken haben, die sich auf dem betretenen Wege nicht ausfüllen lassen. Die

neue Ansicht ist ein Versuch zu einem neuen Wege, ob er zum Ziele führen wird? wer kann es vorhersehen; aber ich bin tief von der Ueberzeugung durchdrungen, daſs dieser Weg, einen jeden der ihn betritt zu wichtigen und umfassenden Entdeckungen führen wird, er vereinigt alle chemischen Verbindungen zu einem harmonischen Ganzen, Aether und Ammoniak, Terpentinöl und Phosphorwasserstoff gehören nach dieser Theorie in ein und dieselbe Reihe.

Durch die Nacht führt unser Weg zum Lichte.

In vorstehender Abhandlung lese man:
S. 137 Z. 5 v. o. statt $\bar{M}, B_4$ — M, Ba.
S. 144 Z. 14 v. u — isomerisch — isomorph.

Ueber die Wasserstoffbestimmung bei der Analyse organischer Substanzen;

von *H. Hess.*

(Gelesen an der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg den 25. Februar 1838.)

In dem zuletzt erschienenen Hefte des Handwörterbuchs der Chemie*) stellt Liebig als Thatsache fest, daſs jede Analyse für den Wasserstoff einen Ueberschuſs giebt, der bis 0,2 Proc. (0,002) der angewandten Substanz betragen kann. Er hält diesen Ueberschuſs für unabhängig von der Art, wie die Chlorcalciumröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden ist und schreibt diesen Fehler der alkalischen Reaction des Chlor-

*) S. 378 und 392.

calciums zu, das etwas Kohlensäure zurückhält*). **Liebig** zieht, sich hierauf stützend, den Schluſs, daſs jede Analyse, die genau die nach der Formel erforderliche Wasserstoffmenge liefert, an und für sich verdächtig ist.

Eine Angabe, welche strebt eine genaue Arbeit verdächtig zu machen und ihr eine weniger genaue vorzuziehen, ist von zu groſser Wichtigkeit, als daſs es nicht wünschenswerth erschien, sie entweder durch directe Versuche zu beweisen, oder sie auf dem nemlichen Wege zu widerlegen.

Ich glaube, daſs nur wenige Personen, die sich mit organischen Analysen beschäftigen, die alkalische Reaction des Chlorcalciums beobachteten, ohne im ersten Augenblick zu befürchten, ihre Resultate mit einem Fehler behaftet zu sehen.

Ich nahm einen mit Kohlensäure gefüllten Gasometer, der mit einer Röhre zur Austrocknung des Gases versehen war. An diese Röhre wurde eine Chlorcalciumröhre und Kaliapparat angebracht, gerade wie bei einer Analyse, nur mit dem Unterschiede, daſs hier die Verbrennungsröhre durch einen, trockene Kohlensäure liefernden, Gasometer ersetzt war. Die Chlorcalciumröhre hatte 2 Kugeln, deren eine (dem Gasometer nächste) leer war. Man brachte etwa 0,5 Gr. Wasser in diese Kugel und wog die Röhre mit dem Wasser. Während die Kohlensäure, so langsam wie bei einer gewöhnlichen Analyse durch den Apparat strömte, wurde das Wasser mittelst einer kleinen Spirituslampe in Dampf verwandelt und durch den Gasstrom ins Chlorcalcium übergeführt. Dieses befand sich demnach absolut in denselben Bedingungen wie während der Analyse. Nachdem 2000 C. C. Kohlensäure durch den Apparat gegangen waren, wurde der Versuch beendigt. Die in der Chlorcalciumröhre enthaltene Kohlensäure wurde durch Aussaugen entfernt und erstere auf die Wage gebracht. —

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIII. p. 17.

Sie hatte das Gewicht nicht geändert. — Mein Chlorcalcium hatte wie gewöhnlich eine alkalische Reaction.

Man erlaube mir bei dieser Gelegenheit anzuführen, daſs ich mich zu diesem Versuch einer trefflichen Wage bediente, die von unserem geschickten Mechaniker Girgensohn verfertigt ist. Die Wage giebt bei einer Belastung von 50 Gr. vollkommen $\frac{1}{3}$ Milligr. an, und vereinigt hiermit die wesentliche Eigenschaft bei gleicher Belastung zu widerholten Malen das gleiche Resultat zu geben. Der angeführte Versuch kann nicht mit einem Fehler behaftet seyn, der $\frac{1}{4}$ Milligr. überschreitet, und dieſs für eine Kohlensäuremenge, die der gleichkommt, welche 2 Analysen liefern.

Der Ueberschuſs von Wasserstoff, den die meisten Analysen zeigen, *hängt demnach nothwendig nicht von einer Absorption der Kohlensäure durch das Chlorcalcium ab.*

Aber unabhängig hievon giebt es noch 2 Fehlerquellen: Die eine hängt von den hygroscopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ab. Liebig glaubt, daſs diese Fehlerquelle durch gewisse Verfahren vermieden werden kann. Ich glaube dieſs unstreitig. Die andere Fehlerquelle wäre die Anwendung des Korks, um die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre zu verbinden. — Viele Chemiker halten diese Methode für ungenau. Sie ist indessen so bequem, daſs, als ich sie einmal versucht hatte, ich nur höchst ungern sie würde verlassen haben. Liebig giebt an, daſs ein in heiſsem Sande gut ausgetrockneter Kork, während der Analyse keine Feuchtigkeit mehr abgiebt. Aber stellen wir uns wohl vor, man darf einen, obschon getrockneten, Kork, der einem Gasstrom und heiſsen Wasserdämpfen ausgesetzt ist, nicht über eine gewisse Temperatur erhitzen, damit er keine Feuchtigkeit abgiebt, man darf ihn auch nicht kälter erhalten, damit er keine aufnimmt. — Alles dieſs ist unsicher, — und obschon ich überzeugt bin, daſs man durch dieses Mittel ein genaues Resultat

erhalten kann, so ist dieſs immer nur eine individuelle Ueberzeugung, die selbst, wenn sie von Jedermann getheilt würde, nicht besser würde begründet seyn, so lange man nicht dazu gelangen wird, durch klare Gründe zu beweisen, daſs die Genauigkeit dieser Operationsweise eine nothwendige Folge der Bedingungen ist, welche sie begleitet.

Ich habe einen Kork vor und nach einer Analyse gewogen:

Vor	. .	0,645
Nach	.	0,638

In diesem Falle nun kommen 7 Milligramme 0,25 Proc. Wasserstoff gleich. Derselbe Kork zu einer zweiten Analyse angewendet, wog nach dem Versuche 0,64. *)

*) Wie zu allen chemischen Arbeiten und namentlich zur Ausführung einer guten organischen Analyse gehört Uebung, man muſs sie förmlich erlernt haben. Denselben Versuch, welchen mein ausgezeichneter Freund beschreibt, habe ich sehr oft gemacht, und nach sorgfältiger Trocknung des Korks weder ein Zu- noch Abnehmen an seinem Gewichte bemerkt. Die Meinung, welche ich in dem erwähnten Artikel des Handwörterbuchs ausgesprochen habe, gründete sich auf eine Erfahrung, die aus allen, von den verschiedensten Experimentatoren bis jetzt gemachten Analysen, deren Zahl wohl auf einige Tausend angenommen werden kann, hervorgeht. Der Kork mag bei manchen den erwähnten Fehler vergröſsern, er findet sich aber auch bei den Analysen, bei welchen die Verbindungsmethode von Berzelius angewendet wurde, er ist also unabhängig von dem Kork.

Die Tendenz des Artikels „*organische Analyse*" ist, wie ich leider zu bemerken Gelegenheit hatte, von vielen Seiten miſsverstanden worden; Berzelius sah sich durch mehrere meiner Aeuſserungen über seine Verfahrungsweise veranlaſst, das Irrige, was ich derselben unterlegt habe, zu berichtigen. So sehr ich auch bedaure, einem Manne, den ich hoch verehre, Gelegenheit gegeben zu haben, mir ein Unrecht vorzuwerfen, was ich ihm absichtslos zugefügt, so ändert dieſs dennoch keineswegs meine Ansicht, die ich über die Verfahrungsweise bei organischen Analysen ausgesprochen habe. Man kann auf verschiedenen Wegen das Ziel erreichen, wir haben unter den beschriebenen die Wahl, es handelt sich darum, welchen wir einschlagen sollen. Die ursprüngliche Methode von Berzelius ist vortrefflich, niemand kann es leugnen, wer

Man sieht hieraus, daſs bei einem gewissen Grade von Austrocknung ein Kork eine ziemliche genaue Anzeige liefern,

---

sich erinnert, daſs wir ihm die genauesten Analysen mehrerer organischen Säuren verdanken, daſs Hr. Chevreul nach der nemlichen Methode die Zusammensetzung einer groſsen Reihe organischer Materien auf eine Weise festgesetzt hat, daſs seine Zahlen stets noch als Muster der Genauigkeit gelten. Weder Hr. Berzelius noch Hr. Chevreul bedienen sich in dem gegenwärtigen Augenblick noch dieses Verfahrens und die Ursache ist einleuchtend. Zur Analyse von sieben organischen Säuren verwandte der erstere 18 Monate Arbeit, und Herr Chevreul beschäftigte sich 13 Jahre mit der Analyse der von ihm entdeckten fetten Körper. Mit Hülfe unserer jetzigen Methoden würde Hr. Berzelius im höchsten Falle 4 Wochen und Hr. Chevreul vielleicht zwei Jahre anstatt dreizehn nöthig gehabt haben, ihr Vorzug ist aber nicht gröſsere Genauigkeit, denn man konnte, wie gesagt, mit der älteren die höchste erreichen, sondern es ist die gröſsere Einfachheit und Sicherheit was uns die neuern verbürgen, *bei derselben Genauigkeit.* Es handelt sich aber jetzt grade darum und um Nichts weiter. Fortschritte in der organischen Chemie sind nicht denkbar, ohne Untersuchungen, diese umfassen aber in diesem Felde nicht die Analyse eines einzelnen Körpers, sondern einer Reihe von Materien; 60 — 70 — 100 und mehr Analysen sind nichts seltenes in dieser Art von Arbeiten. Ich habe bei einem Versuch einen Körper von besonderen Eigenschaften erhalten, und mache die Analyse davon, ich stelle den Körper unter etwas veränderten Verhältnissen dar und erhalte Differenzen in der zweiten Analyse, bei einer dritten Analyse erhalte ich wieder Abweichungen, endlich gelange ich zur Kenntniſs einer Materie, deren Eigenschaften nicht mehr wechseln und aus deren Zusammensetzung ich die Differenzen der ersteren Analysen erkläre, die letztere allein kommt zur Kenntniſs des Publikums, die ersteren waren lediglich Reactionen. Dieſs nun ist der Gebrauch, zu welchem sich die Methode der Analyse eignen muſs, und die höchste Einfachheit und Sicherheit des Apparats allein macht eine solche Arbeit möglich und ausführbar. In dem hiesigen Laboratorium werden im Durchschnitt jährlich über 400 Analysen gemacht; es giebt keine Art von Körpern, welche nicht unter unsere Hände kämen, bei denen man nicht Erfahrungen aller Art zu machen Gelegenheit hätte, und alle diese Analysen machen wir mit dem nemlichen einfachen Apparat, mit den kleinen Veränderungen, welche sich von selbst verstehen, und unsere Analysen sind nicht schlechter, als die von Personen, bei welchen der Apparat auf mathematisch genaue Resultate be-

oder das Resultat der Analyse nur wenig verändern kann. Ich glaube, daſs man groſsentheils die Unannehmlichkeit der Anwendung des Korkes vermeidet, wenn man ihn als integrirenden Theil der Chlorcalciumröhre betrachtet und vor und nach der Analyse *die Röhre mit dem Korke* wiegt. Es ist in der That hierbei gleichgültig, ob er eine kleine Menge Feuchtigkeit abgiebt, da sie sich in der Röhre wiederfindet. Es ist dann nichts anders zu beobachten, als die Anwendung eines trockenen Korks, in der gewöhnlichen Bedeutung, und eine Temperatur während des Versuchs, die keine anfangende Verkohlung bedingen kann. Diese Grenze ist so weit, daſs es schwer ist sie zu überschreiten.

Ich wünsche entscheidend dargethan zu haben, daſs in unseren analytischen Methoden, vorausgesetzt, daſs sie gut ausgeführt werden, kein constanter Fehler vorhanden ist.

---

rechnet ist, *die er doch nicht gibt.* Man macht in Deutschland, in Berlin etc. Analysen, allein man macht dort keine Untersuchungen; es ist in der That sonderbar, daſs in dem einzigen Lande, wo man noch Untersuchungen macht, daſs man in Frankreich und Russland es gar nicht der Mühe werth hält, neue und vervollkommnete Apparate zu erfinden, gewiſs nur deſshalb, weil man dort praktisch in's Werk setzt, was zu thun bei uns des vielen Redens und des Pedantismus halber, die Zeit verbietet. Um einen groſsen Pallast zu erbauen brauchen wir viele Arbeiter, Meister und Gesellen, wir bedürfen einfacher Instrumente; vor Fehlern muſs eine strenge Aufsicht schützen, die sich gegenseitig von selbst gestalten wird. Ich würde es schon der Anerkennung werth halten, wenn man nur einmal Fehler bei uns machen würde, denn sie sind ein Beweis, daſs gearbeitet wird. Die sogenannten mathematisch genauen Apparate, mit denen man nichts bessers zu Wege bringt, als wir mit unsern unvollkommnen, schützen uns vor dergleichen Fehlern; sie schrecken ab vom Arbeiten und ihr schädlicher Einfluſs auf die Entwickelung der org. Chemie wird sich noch auf lange Zeit hinaus bemerklich machen. Aus lauter *Furcht vor Fehlern* werdet ihr keine Entdeckung machen; warlich, wenn es sich um persönliches Interesse handelte, wäre es wahrhaft thöricht länger zuzureden.

J. L.

Ueber die Zusammensetzung einiger Quecksilberverbindungen und Ammoniakdoppelsalze;

von *Rob. Kane.*

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Da Sie für die Entwickelung der Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen des Quecksilbers eine so gütige Theilnahme ausdrückten, so benütze ich die Vollendung des wichtigsten Theils meiner Forschungen, um Ihnen die Resultate vorzulegen, zu welchen ich gelangte; ich glaube, daſs Sie darin einige wichtige Beziehungen zu der Theorie des Ammoniaks im Allgemeinen finden werden.

Es war zuerst nothwendig die Natur der gewöhnlichen schwefelsauren und salpetersauren Salze des Quecksilbers zu untersuchen, da die früheren Bestimmungen dieser Salze sehr wenig übereinstimmen und ihre Formeln als Anhaltspunkte für die Entwickelung der Ammoniakresultate erforderlich waren.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd ist wasserfrei HgO, SO_3 und der mineralische Turpith ist, wie er auch bereitet sey, $HgO\ SO_3 + 2\,HgO$. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd und der Turpith liefern beide mit Ammoniak denselben weissen Körper. Er wurde von Fourcroy schon bemerkt, aber noch nie analysirt. Nach sorgfältigen und mehrfachen Analysen, auf verschiedenem Wege, fand ich seine Zusammensetzung $= HgO, SO_3 + 2\,HgO + Hg, N_2\,H_4$. Das vierte Atom Quecksilber ist bestimmt nicht mit Sauerstoff verbunden, sondern mit Amid. Der Beweis ist ganz entscheidend.

Das schwefelsaure Quecksilberoxydul giebt mit Ammoniak eine dunkelgraue Verbindung, die ich als $Hg_2O, SO_3 +$

$2\ Hg_2O + Hg_2\ Ad$ betrachte. Wegen des geringen Procentgehalts an Sauerstoff, der für das vierte Atom Quecksilber erforderlich ist, ist der experimentale Beweis nicht so positiv, als für die andere Verbindung.

Ich habe die Analyse des salpetersauren Quecksilbers von Georg Mitscherlich richtig gefunden, es ist $N_2O_5 + 2\ HgO + 2\ H_2O$. Es wird durch Wasser zersetzt, und giebt mit kochendem Wasser ein gelbes basisches Salz, dessen Zusammensetzung so lange constant ist, als die überstehende Flüssigkeit sauer bleibt. Dieses basische Salz ist $N_2O_5 + H_2O + 3\ HgO$ und ich betrachte die Krystalle als ein Doppelsalz, bestehend aus dem eigentlichen salpetersauren Salze, das nicht krystallisirbar ist, und dem basischen Salze. Also $(N_2O_5 + HgO + 3\ H_2O) + (N_2O_5 + H_2O + 3\ HgO) = 2(N_2O_5 + 2\ HgO + 2\ H_2O)$.

Das basische salpetersaure Salz kann also vollständig durch weiteres Kochen mit neuen Quantitäten von Wasser zerlegt werden, aber es liefert nur Gemenge von Oxyd und unzersetztem basischem Salz und keine andere bestimmte Verbindung.

Die Resultate von Mitscherlich und Soubeiran über das basische salpetersaure Quecksilberoxyd-Ammoniak wurden auf einem sehr sonderbaren Weg in Einklang gebracht. Wenn zu einem Ueberschufs von verdünntem salpetersauren Quecksilberoxyd verdünntes wässriges Ammoniak in der Kälte gefügt wird, so erhält man den von Mitscherlich analysirten Körper, $N_2O_5 + N_2H_6 + 3\ HgO$. Er zeigt eine interessante Beziehung zu dem wasserhaltigen basischen salpetersauren Salze, da das Oxyd des Wasserstoffs ersetzt ist durch das Amid des Wasserstoffs, nemlich $N_2O_5 + H_2\ Ad + 3\ HgO \propto N_2O_5 + H_2O + 3\ HgO$.

Ich werde auf diesen Punkt wieder zurückkommen, der meiner Erklärung nicht bedarf, um Ihre Aufmerksamkeit dar-

auf zu richten. Wenn die Auflösungen warm oder concentrirt sind, oder wenn das Ammoniak überschüssig ist, so geht das weiſse Pulver in den Zustand über, in welchem es von Soubeiran analysirt wurde. Um es indeſs rein zu erhalten, müssen die etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten gekocht werden; das milchweiſse und flockige Pulver wird dann gelblich und körnig. Seine Zusammensetzung in diesem Zustand ist constant und $Hg\,O,\ N_2\,O_5 + 2\,Hg\,O + Hg\,N_2\,H_4$. Soubeirans Analyse stimmt mit diesem Resultate überein, er konnte damals aber die Existenz von Amiden nicht annehmen.

Erhitzt man dieses Pulver mit salpetersaurem Ammoniak und etwas Aetzammoniak, so erhält man zwei krystallinische Körper, einen gelben, welchen Mitscherlich richtig analysirte, $N_2\,O_5,\ N_2\,H_6 + 2\,Hg\,O$, oder nach der Betrachtungsweise, die ich vorziehe, (Soubeirans Pulver ausgedrückt durch M) $M + (N_2\,O_5 + N_2\,H_8\,O)$, und einen anderen in zarten farblosen Prismen, $M + 2\,(N_2\,O_5 + N_2\,H_8\,O)$. Letztere werden durch Wasser zersetzt in $M + N_2\,O_5,\ N_2\,H_8\,O$; nicht aber die gelben Blättchen. Zu einem netten Versuch in der Vorlesung nimmt man etwas wasserhaltiges, basisches salpetersaures Salz und erwärmt es mit einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak; es wird weiſs, löst sich dann auf, und die Auflösung enthält $N_2\,O_5 + H_2\,O$ und beim Erkalten setzt sich das Salz in weiſsen Prismen ab.

Wenden wir für einen Augenblick Dulongs Ansicht der Sauerstoffsalze an und vergleichen die Resultate des weiſsen Präcipitats mit einigen von den obigen; ($N_2\,H_4$ = Ad.).

$$Hg\,Cl_2 + Hg\,Ad.$$
$$Hg\,Cl_2 + 2\,Hg\,O + Hg\,Ad.$$
$$Hg\,S\,O_4 + 2\,Hg\,O + Hg\,Ad.$$
$$Hg\,N_2\,O_6 + 2\,Hg\,O + Hg\,Ad.$$

Das basische salpetersaure Quecksilberoxydul ist ein zar-

tes, gelbes, vollkommen in seiner Zusammensetzung bestimmtes Pulver; es wird durch Kochen nicht verändert, und ist $N_2 O_5 + H_2 O + 2 Hg_2 O$. Ich habe Mitscherlichs Analysen von den beiden krystallisirten Oxydulsalzen richtig befunden, und halte das zweite für ein Doppelsalz von dem ersten mit dem basischen Salz, also $(N_2 O_5 + Hg_2 O + 2 H_2 O) + (N_2 O_5 + H_2 O + 2 Hg_2 O) = 2 (N_2 O_5 + 3 Hg_2 O + 3 H_2 O.)$ Diese Ansicht wird unterstützt durch die Einwirkung des Wassers, welches es in diese beiden Salze zerlegt.

Hahnemanns auflösliches Quecksilber hat mir viele Mühe verursacht; ich habe darin für das Quecksilber alle Werthe, von 82 bis 89 Procent erhalten; die meisten Proben sind mit Quecksilber, in sehr fein zertheiltem Zustande gemengt, verunreinigt. Ich habe mich überzeugt, dafs das weifse salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak von Soubeiran nicht existirt, und dafs für das Hahnemannsche Präparat, da es leicht in Quecksilber und in Soubeirans salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak zersetzt wird, das Quecksilber immer zu hoch berechnet ist; ich halte daher die von Hahnemann gegebenen, niederen Berechnungen für der Wahrheit am nächsten kommend; hauptsächlich da diese immer von den am meisten sammetschwarzen und homogensten Präparaten erhalten worden sind. Ich nehme demnach für das Hahnemannsche Quecksilber die Formel $N_2 O_5 + N_2 H_6 + 2 Hg_2 O$ an, die, wenn man sie $N_2 O_5 + H_2 Ad + 2 Hg_2 O$ schreibt, ein basisch salpetersaures Salz ausdrückt, ähnlich dem wasserhaltigen basischen Oxydulsalze, nur dafs es Amid enthält an der Stelle des Wassers.

Berzelius Formel $SO_3, CuO + 2 N_2 H_6 + H_2 O$ ist richtig; die salzsaure und salpetersaure Verbindung, die ich analysirt habe, sind $Cl_2 H_2 + CuO + 2 N_2 H_6$ und $N_2 O_5, CuO + 2 N_2 H_6$. Ich habe alle von Erdmann beschriebenen Nickelverbindungen wieder untersucht und seine Re-

sultate richtig befunden, es gibt: $SO_3, NiO + 2 N_2 H_6 + 2 H_2 O$ und $Cl_2 H_2, NiO + 2 N_2 H_6$ und $N_2 O_5, NiO + 2 N_2 H_6$. Ich ging dann zu den Zinkverbindungen über und fand $SO_3, ZnO + 2 N_2 H_6 + 3 H_2 O$; wir erhalten hier einen Berührungspunkt mit Kalium in $SO_3, ZnO + 2 K O + H_2 O$.

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak habe ich nochmals untersucht und Mitscherlichs Resultate bestätigt gefunden für die beiden letzteren; das erstere kann nicht getrocknet werden. Wir haben $SO_3 + AgO + 2 N_2 H_6$ und $N_2 O_5 + AgO + 2 N_2 H_6$.

Dieſs sind die Formeln der löslichen Verbindungen, wie sie durch die Analyse sich ergeben; um ihre Natur kennen zu lernen, müssen wir ihre Reactionen studiren. Erhitzt man $CuO, SO_3 + 2 N_2 H_6 + H_2 O$, so geht $N_2 H_6, H_2 O$ weg, und man erhält ein grünes Pulver, $SO_3, O (Cu N_2 H_6)$, welches bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen SO_3, CuO gibt und $N_2 H_6$ geht weg. Beim Erhitzen von $Cl_2 H_2, CuO + 2 N_2 H_6$ geht $N_2 H_6$ und $H_2 O$ weg, und ein grünes Pulver, $Cl_2, Cu N_2 H_6$, bleibt zurück, welches bei weiterem Erhitzen $Cl_2 Cu_2, Cl_2 N_2 H_8, N_2 H_6$ und N_2 liefert. Erhitzt man $N_2 O_5, CuO + 2 N_2 H_6$, so entsteht eine Explosion. Aus $Cl_2 Cu$ und $N_2 H_6$ habe ich ein blaues Pulver bekommen, das kein Chlor enthält, sondern $3 CuO + 2 N_2 H_6 + 6 H_2 O$ ist. Erhitzt gibt es $Cu_2 O, N_2 H_6$ und $H_2 O$ und N_2. Wird $SO_3, NiO + 2 N_2 H_6 + 2 H_2 O$ erhitzt, so geht zuerst $N_2 H_6, H_2 O$ weg, dann $H_2 O$ und ein grünes Pulver, $SO_3, O (Ni N_2 H_6)$ bleibt zurück, welches mit Leichtigkeit in $N_2 H_6$ und SO_3, NiO zerlegt wird. Die stabileren Formen dieser Verbindung sind zuerst $SO_3, NiO + O (N_2 H_8) + O N_2 H_8)$ und gehen durch Verlust von $O (N_2 H_8)$ in $SO_3, NiO + O (N_2 H_8)$ über. Von den Zinkverbindungen ist $SO_3 + ZnO + 2 N_2 H_6 + 3 H_2 O$ in durchsichtigen Rhomben krystallisirt, welche

unter Verlust von H_2O efflorescireu und eine weiſse Substanz SO_3, $ZnO + 2\,N_2\,H_6$, H_2O) bleibt zurück. Bei mäſsiger Hitze entweicht O, $N_2\,H_8$ und ein weiſses Pulver SO_3, $ZnO + ON_2\,H_8$ bleibt zurück, welches bei stärkerer Hitze in O, $N_2\,H_8$ und SO_3, ZnO zerfällt. Es gelang mir nicht die Verbindung SO_3, $ZnO + N_2\,H_6$ zu erhalten.

Setzt man wässeriges Ammoniak zu Kupfervitriol, so entzieht es dem Kupferoxyd nach und nach Schwefelsäure und bei überschüssigem Ammoniak bleibt kein Kupferoxyd mit Schwefelsäure verbunden. Wenn der Niederschlag demnach wieder aufgelöst ist, so müssen wir haben SO_3, $ON_2\,H_8$ und CuO und $N_2\,H_6$ müssen auſserhalb seyn. Daher $SO_3 + CuO + 2\,N_2\,H_6 + H_2O = SO_3, O\,(N_2\,H_8) + (OCu, H_2N_2H_4)$ und da letzteres das stabilere basische Element ist, so wird in der Hitze O $(N_2\,H_8)$ ausgetrieben. Also auch $N_2\,O_5$, $CuO + 2\,N_2\,H_6 = N_2\,O_5$, $ON_2\,H_8 + Cu\,N_2\,H_4$; und da hier Ersatz unmöglich ist, so erfolgt explosive Zersetzung.

Es ist nicht leicht SO_3, $O\,Ni$, $N_2\,H_6$ zu erhalten und unmöglich SO_3, OZn, $N_2\,H_6$ zu bekommen — aber leicht ist SO_3, $ON_2\,H_8 + NiO$ und SO_3, $O\,N_2\,H_8 + ZnO$ darzustellen. Die gewöhnliche Formel für schwefelsaures Ammoniak ist SO_3, $ON_2\,H_8 + H_2O$ und hiernach reihen sich diese Verbindungen den gewöhnlichen Ammoniaksalzen an; anderseits ist unter Umständen SO_3, $O\,(Zn, N_2\,H_6) + H_2O$, wahrscheinlich richtiger als SO_3, $ON_2\,H_4 + ZnO$, in welcher letzteren Formel wir nicht einsehen können, mit was das ZnO verbunden ist.

Das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak bietet eine sehr sonderbare Erscheinung dar, die, wie ich glaube, von Mitscherlich nicht beobachtet wurde. Es schmilzt bei ohngefähr 300° F. und wird zersetzt, indem $N_2\,O_5$, $N_2\,H_8\,O$ entsteht, Ag scheidet sich ab, während $N_2 + N_2\,H_6$ als Gas entweichen. Das Silber setzt sich spiegelähnlich und noch schöner, als beim Aldehyd, an die innere Fläche der Röhre ab.

Diese Silbersalze stehen mit ersterem durch das salpetersaure Salz. $N_2\ O_5$, $N_2\ H_8\ O + Ag\ N_2\ H_4$ in Zusammenhang, was sich aus seiner Bildungsweise und auch aus der Art, wie es zersetzt wird, ergiebt.

In der Platinreihe haben wir $3\ PtO_2 + 2\ N_2\ H_6 + 2\ H_2O$ und andererseits $PtCl_2 + Pt$, $N_2\ H_4 + 4\ H_2\ O$. Ich betrachte das mittelst Oxyd oder Goldchlorid erhaltene Knallgold als $Au_2\ O_3 + 2\ N_2\ H_6$; letzteres ist mit Spuren von Ammoniaksalz verunreinigt. In der Reihe der dem Oxydul entsprechenden Platinverbindungen gibt es $Pt\ Cl_2 + N_2\ H_6$, die grünen Salze von Magnus, und $Pt\ Cl_2 + Pt\ N_2\ H_4 + 2\ H_2\ O$. Da man durch Wärme einen kleinen Antheil dieser Atome Wasser abscheiden kann, so erhalten wir $Pt\ Cl_2 + Pt\ N_2\ H_4$; die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen können $PtO_2 + (Cl_2\ H_2,\ H_2\ N_2\ H_4)$ seyn. Es wäre sonderbar, wenn die alte Formel des weiſsen Präcipitats sich in den Platinverbindungen wiederfände. Warum verpufft aber ein solcher Körper? Die Wirkung von Cl_2 oder von O auf $N_2\ H_6$ kann die Explosion verursachen, aber dann wäre der Körper $PtO_2\ (Cl_2\ H_2 + N_2\ H_4,\ H_2)$ nicht explodirend.

Ich habe eine Theorie der Ammoniakverbindungen aufgestellt und will versuchen, Ihnen die Grundlage derselben mit wenigen Worten vorzulegen, indem ich die Anwendung derselben Ihnen überlasse. Das Ammoniakgas ist das Amid des Wasserstoffs und weder eine Base noch ein Alkali, sondern eine Substanz, die im Allgemeinen die Rolle des Wassers und der Salzsäure spielt. Die Verbindungen des Wasserstoffs sind zu betrachten gerade wie Sauerstoffverbindungen, die sich vereinigen um Verbindungen der zweiten Ordnung zu bilden, ebenso wie $Cl_2\ O + O\ K$ und $Cl_2\ H_2$, $H_2\ Ad$. Ich betrachte hier den Wasserstoff in dem Salmiak als einen Vertreter des Sauerstoffs in den unterchlorigsauren Salzen. Die Theorie der zusammengesetzten Radikale der organischen Chemie reiht sich so selbst der Du-

longschen Ansicht von den gewöhnlichen Salzen an und erhält eine weitere Ausdehnung, nicht unähnlich dem, was Sie und Dumas für einige organische Säuren entwickelt haben. — Ich werde den Ausdruck *Ammonium* beibehalten, aber ich betrachte dieses Radikal H_4, N_2 H_4, als das Sub amid des Wasserstoffs, und nehme an, daſs das Amidogen im Salmiak ebenso selbstständig vorhanden ist, wie ich es vom Cyan im Schwefelcyankalium glaube.

Wie Sie sehen, habe ich die Ethyltheorie, von der sie mir vorwerfen, daſs ich sie verlassen hätte, nicht aufgegeben, aber das Ethyl ist nicht C_4 H_{10}, sondern C_4 H_6 $+$ H_4 ($Ac = C_4$ H_6), Ac H_4 $=$ Subacetylid des Wasserstoffs. Beide Aethertheorien vereinigen sich demnach. — Sind basische Salze, Salze zusammengesetzter Radicale? Ist der weiſse Präcipitat Cl_2 (Hg N_2 H_4 Hg) ebenso wie Cl_2 (H_2 N_2 H_4 H_2) und Cl_2 (Cu N_2 H_4, H_2)? Meine Ansicht ist, daſs wir, wo wir sogenannte einfache Körper durch eine Gruppe ersetzt finden, der Gruppe ein Symbol und einen Namen geben müssen und wir sollten uns gleicherweise bemühen, diese zu isoliren, und die sogenannte einfache Substanz, die ihnen correspondirt, zu zerlegen; beides ist möglich, wir dürfen aber nicht vergessen, daſs die Gruppe in sich selbst eine begrenzte und bleibende Anordnung hat; wir können uns von dem Glauben nicht lossagen, daſs Körper, welche sich vereinigen, einen dritten bilden, der beide enthält, wie sehr auch die Vorstellung, daſs der dritte betrachtet werden kann, als enthalte er nur die Elemente des ersten und des zweiten, eine verwirrte Hypothese in sich schlieſst, die gleichzeitig der Nothwendigkeit und des Beweises entbehrt.

SO_3 $+$ N_2 H_6 gibt SO_2, N_2 H_4 $+$ H_2 O, und hierin finden wir die wahre Theorie der mesitschwefelsauren und naphtalinschwefelsauren Salze.

Beitrag zur näheren Kenntniſs der Zusammensetzung des weiſsen Quecksilberpräcipitats und einiger anderen analogen Qecksilberverbindungen;*)

von *C. Ullgren.*

Die Untersuchungen von Kane über die Zusammensezzung des weiſsen Präcipitats**) gaben, da sie die Frage noch nicht vollständig zu entscheiden schienen, die Veranlassung zu nachstehenden Versuchen, die unter der Leitung von Berzelius in dessen Laboratorium angestellt wurden.

Kanes Versuche geben der Vorstellung, daſs Quecksilberamid mit Quecksilberchlorid im Präcipitat vereinigt sey,

---

*) Die bis jetzt von Kane und dem Verfasser der gegenwärtigen Abhandlung angestellten Versuche beschränken sich auf das Präparat, was man durch Präcipitation des Sublimats mit Ammoniak erhält. Herr Professor Wöhler theilte mir nun vor einiger Zeit mit, daſs ihm mehrmals bei Apothekenvisitationen weiſser Präcipitat vorgekommen sey, welcher in seinen Eigenschaften gänzlich abwich von dem ebenerwähnten. Dieses abweichende Präparat wird erhalten durch kalte Fällung von einer mit Salmiak versetzten Sublimatlösung vermittelst kohlensaurem Kali oder Natron; es besitzt in seiner äuſseren Beschaffenheit die gröſste Aehnlichkeit mit dem aus Sublimat und Aetzammoniak bereiteten Körper, allein es unterscheidet sich von ihm darin, daſs es in der Hitze unter Blasenwerfen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit schmilzt, die bei hoher Temperatur ohne Rückstand verflüchtigt werden kann. Läſst man sie nach dem Schmelzen erkalten, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, welche im Wasser nicht löslich ist. Diese Verschiedenheit ist sicher auch von andern schon beobachtet worden, es ist aber völlig unbegreiflich, daſs man für Arzneivorschriften hierauf nicht die geringste Rücksicht genommen hat und eine genaue Untersuchung der Verschiedenheit erscheint für die Pharmacie von hoher Wichtigkeit. J. L.

**) Annal. d. Pharm. B. XVIII. S. 136 und 288.

viele Wahrscheinlichkeit, allein bei einer Frage von so delicater Natur kann diese Ansicht nicht eher für gültig erachtet werden, als bis die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Verbindung vollständig durch Versuche erwiesen ist. Um zu entscheiden, ob der Präcipitat Sauerstoff enthalte oder nicht, wurde von dem Gesichtspunkt ausgegangen, daſs, wenn darin Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxydammoniak verbunden sey, bei Hinüberleitung von trockenem Chlorwasserstoffgase über denselben Wasser und folglich flüssige Salzsäure gebildet werden müsse, daſs dagegen, wenn der Präcipitat Quecksilberchlorid, verbunden mit Quecksilberamid enthalte, weder Wasser noch flüssige Salzsäure entstehen könne. Die Wägung des Rückstandes gibt überdieſs eine Controle, weil man nach der Ammoniakformel einen geringeren Rückstand als nach der Amidformel erhalten muſs.

Da, nach Kanes Erfahrung, der weiſse Präcipitat vom kalten Wasser allmählig und vom warmen Wasser ganz schnell in eine basische Verbindung verwandelt wird, so suchte ich zur Analyse einen von dieser Einmengung freien Präcipitat zu erhalten. Der Präcipitat wurde daher im unvollkommen ausgewaschenen Zustande, also noch verunreinigt mit Salmiak angewandt, was keinen andern Einfluſs auf das Resultat ausüben konnte, als daſs er den Verlust unbedeutend gröſser machte, als er sonst würde gewesen seyn.

Den Präcipitat legte ich in eine von zwei Kugeln geblasen aus einem Glasrohr, welches so gebogen war, daſs die Kugeln in eine Schale mit Wasser getaucht werden konnten. Während der Erhitzung wurde über Chlorcalcium getrocknete Luft durchgeblasen, bis der Präcipitat nichts mehr an Gewicht verlor. Es wurde dann eine gewogene Menge einem Strom von trocknem Salzsäuregas ausgesetzt, wobei anfangs auf 100°, dann aber allmählig stärker erhitzt wurde, bis die Masse vollkommen geflossen war; sie bildete eine durchsichtige Flüssigkeit, die aus

Quecksilberchlorid und Salmiak bestand. Beachtet man beim Erhitzen diese Vorsicht nicht, so geschieht es leicht, daſs Theile vom Präcipitat, welche nahe an den Wänden der Kugel liegen und die Hitze am schnellsten bekommen, zersetzt werden, ehe das Salzsäuregas die Masse durchdrungen hat; der Präcipitat wird dann an diesen Stellen gelb und verwandelt sich in Calomel, wie wenn er für sich erhitzt wird. Während der Operation bildete sich eine höchst geringe Menge eines Sublimats, welcher Salmiak und Quecksilberchlorid enthielt, aber keine Spur von flüssiger Salzsäure konnte entdeckt werden. Nachdem hinlänglich Salzsäuregas durchgeleitet worden, wurde das überflüssige Gas durch trockene Luft ausgetrieben und die Röhre mit den Kugeln gewogen.

I. Gewicht des Präcipitats nach dem Trocknen = 0,807
Gewicht des Produkts nach Hinüberleitung von Chlorwasserstoffgas = 1,029

II. Gewicht des Präcipitats = 1,350
Gewicht des Produkts = 1,736

Bei dem ersten Versuch hätte nach der Amidformel 1,038 Rückstand erhalten werden müssen, denn:

$$\frac{(Hg\,Cl_2 + Hg\,N_2\,H_4)}{3776{,}289} : \frac{(Hg\,Cl_2 + Hg\,N_2\,H_4) + 2\,Cl_2\,H_2}{4086{,}549}$$

$$= 0{,}807 : x = 1{,}038;$$

während nach der Ammoniakformel der Rückstand 1,0027 hätte wiegen müssen, denn

$$\frac{HgCl_2 + HgON_2H_6}{3288{,}76} : \frac{(HgCl_2 + HgO\,N_2H_6) - 100 + Cl_2 + H_2Cl_2}{4086{,}549}$$

$$= 0{,}807 : x = 1{,}0027.$$

Beim letzteren Versuch hätte der Rückstand wiegen müssen nach der Amidformel 1,747, nach der Ammoniakformel aber nur 1,687.

Hieraus folgt nun deutlich, daſs der Präcipitat keinen

Sauerstoff enthält. Aber es bleiben noch anderweitige Fragen in Betreff der Zusammensetzung des Präcipitats zu beantworten übrig. Bekanntlich absorbirt der Calomel Ammoniakgas und bildet damit eine Verbindung, welche auf 1 Atom Quecksilberchlorür 1 Doppelatom Ammoniak enthält. Dieser Körper ist schwarz und zerfällt wieder in Calomel und Ammoniak, wenn man ihn entweder an der Luft liegen läſst oder gelinde erhitzt. Nun fragt sich: Ist der Präcipitat eine mit diesem Körper isomerische Verbindung und hat er seine gröſsere Beständigkeit und seine Verschiedenheit in den Eigenschaften seiner Bildungsweise zu danken?

Wäre dieſs der Fall, so müſste erstlich, damit sich ein solcher sauerstofffreier Körper aus Quecksilberchlorid und Ammoniakflüssigkeit bilden könnte, nothwendig Stickgas entwikkelt werden, weil in diesem Fall ein Theil des Ammoniaks seinen ganzen Wasserstoffgehalt an einen andern Theil Ammoniak abgeben müſste, zur Bildung des Ammoniums, welches sich mit dem Chlor der Hälfte des Quecksilberchlorids verbände. Allein bei der Bildung des Präcipitats, nach der bekannten Methode, entwickelt sich durchaus kein Stickgas; die Entstehung desselben muſs also unwiderleglich darauf beruhen, daſs 2 Atome Ammoniak 1 Atom Ammonium bilden, und dieses sich mit dem halben Chlorgehalt von 2 Atomen Quecksilberchlorid zu Salmiak vereinigt, worauf 1 Atom Amid übrig bleibt, welches sich mit dem rückständigen Quecksilber und Chlor zu Quecksilberchlorüramid verbindet, oder, was wahrscheinlicher ist, zu einer basischen Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid. Zweitens müſste, wenn man Chlorwasserstoffgas über Präcipitat leitet, Calomel übrig bleiben; allein dieſs geschieht nicht, wie schon erwähnt, sondern der Rückstand, welcher in der Hitze flüchtig ist, (was beim Calomel nicht der Fall seyn könnte), löst sich in Wasser und ist Quecksilberchlorid, wie es seyn muſs, wenn der Prä-

cipitat eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid ist.

Die andere Frage, welche aufgeworfen werden könnte, wäre die: Ob nicht der Präcipitat im Bildungszustande Quecksilberoxydammoniak enthielte, und dieses erst beim Trocknen bei 100° zerstört würde, in der Weise, daſs 1 Atom Wasser sich bildete und fortginge, während das Quecksilberamidid-Chlorid zurückbliebe? Aber auch dieses ist nicht der Fall, da der Präcipitat, der unter der Luftpumpe vollständig ausgetrocknet worden ist, nichts verliert, wenn er bis 100° erhitzt wird. Aus den eben angeführten Thatsachen möchte es wohl vollständig bewiesen seyn, daſs der weiſse Präcipitat wirklich Amid enthält, dessen Gegenwart bisher nur hypothetisch war.

Ein dem Präcipitat analoger Körper, der Quecksilberchlorür enthält, bildet sich, wenn Calomel mit Aetzammoniak erhitzt wird. Noch feucht ist er schwarz, wird aber beim Trocknen schwarzgrau. Auch über diesen Körper, dessen procentische Zusammensetzung von Kane bestimmt wurde, habe ich Salzsäuregas geleitet, das Gas wurde bei etwa 50° C, leicht absorbirt und die Masse wurde weiſs. Zuletzt wurde die Temperatur allmählich erhöht, bis Calomel anfing zu sublimiren; von flüssiger Salzsäure war keine Spur zu bemerken.

1,407 gaben nach Hinüberleitung von trockenem Salzsäuregas	1,633
Nach der Amidformel hätte erhalten werden müssen	1,631
Nach der Ammoniakformel	1,571

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also: $Hg_2\ Cl_2 + Hg_2\ N_2\ H_4$, womit auch das Resultat von Kanes Analyse so nahe wie möglich übereinstimmt.

Um darzuthun, daſs in der, bei Behandlung des Präcipitats mit Wasser, neben Salmiak entstehenden basischeren Verbindung, die, nach Kanes Versuchen, halb so viel Chlor und

doppelt so viel Quecksilber als der Präcipitat, und wie dieser Stickstoff und Wasserstoff enthält, letztere als Amid vorhanden sind, wurden nachstehende Versuche angestellt.

1) Der gelbe Körper, der durch Behandlung des Präcipitats mit Wasser erhalten wird, wurde bis 90° oder 100° C. erhitzt mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure, welches im Wasserbade zuvor von aller salpetrigen Säure befreit worden war, und noch warm darauf gegossen wurde. Nachdem die Einwirkung eine Weile gedauert hatte, fing eine reichliche Entwickelung von salpetriger Säure an. Dafs die rothen Dämpfe nicht von einer Zersetzung der concentrirten Salpetersäure mit dem gebildeten salpetersauren Ammoniak herrührten, davon überzeugte ich mich dadurch, dafs eine Quantität trocknen salpetersauren Ammoniaks, fast eben so grofs als die zum Versuch genommene Menge Quecksilbersalz, nach halbstündlicher Erwärmung mit concentrirter Salpetersäure im Wasserbade, nur dem Geruch nach salpetrige Säure gab, aber keine rothen Dämpfe; auf dieselbe Weise behandelte ich krystallisirtes Quecksilberchlorid mit Salpetersäure ohne aber Geruch oder Dämpfe von salpetriger Säure entdecken zu können.

2) Oxydbasisches Quecksilberchlorid, $Hg\ Cl_2 + 3\ Hg\ O$, welches, wie die Formel zeigt, dieselbe Anzahl Quecksilber- und Chloratome enthält, wie der gelbe Körper, und welches durch Kochen von Quecksilberoxyd mit Ueberschufs von Quecksilberchlorid erhalten war, wurde nach vorheriger Trocknung bei 100° C. bis zu einer Temperatur von etwa 150° C. in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt. Dabei bildeten sich Wasser und ein gelber Körper von ganz gleichem Ansehen mit dem, welcher durch Zersetzung des Präcipitats mit Wasser oder Alkali entsteht. Auch stimmte er in den Eigenschaften mit ihm überein. Mit einer Lösung von Aetzkali behandelt entwickelt er auch kein Ammoniak, selbst nicht bei Erhitzung. Diefs Verhalten steht in vollkommener Ueberein-

stimmung mit dem Resultat des hier angeführten Versuchs; denn aus demselben erhellt, daſs die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff, zur Wasserbildung und die des Quecksilbers zum Amid gröſser ist, als die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Sauerstoff; deſshalb erfolgt auch bei Zusatz von Kali keine Wasserzersetzung, ohne welche hier wiederum kein Ammoniak entwickelt werden kann. Dagegen entwickelt der Körper Ammoniak mit KS, sich in Schwefelquecksilber verwandelnd und mit Salpetersäure giebt er rothe Dämpfe aus. Die salpetrige Säure hat also in diesen beiden Versuchen auf keine andere Weise entstehen können, als durch die Gegenwart von metallischem Quecksilber, welches sich auf Kosten der Salpetersäure oxydirte. Nachdem der Versuch solchergestalt gezeigt, daſs metallisches Quecksilber in der Verbindung vorhanden, ist auch zugleich bewiesen, daſs Wasserstoff und Stickstoff als Amid darin enthalten sind, aus Gründen, die durch die Betrachtung der Zusammensetzung des Präcipitats, aus welchem der gelbe Körper entsprungen, Jedem ohne besondere Auseinandersetzung deutlich seyn müssen.

Nachdem der Versuch nunmehr ergeben, daſs das Quecksilberamidid in Verbindung mit Quecksilberoxyd existiren kann, muſs ungezwungen die Vermuthung entstehen, daſs die, durch Einwirkung des Ammoniaks auf das salpetersaure Quecksilberoxydul und Oxyd entstehenden basischen Verbindungen von ganz analoger Beschaffenheit, wie die hier beschriebenen sind. Wie bekannt, hat C. G. Mitscherlich, der die meisten dieser Verbindungen untersuchte, sie als zusammengesetzt aus wasserfreiem, salpetersauren Ammoniak ($N_2 H_6$, $N_2 O_5$) und Oxydul oder Oxyd betrachtet. Allein die Unwahrscheinlichkeit, daſs sich bei Gegenwart von Wasser, wasserfreies Ammoniaksalz bilde, oder, wenn wir diese Verbindungen als zum Theil basisch von Ammoniak betrachten, daſs das Begehren von $N_2 H_6$. als Substitut für Quecksilberoxyd oder Oxydul in ein basisches

schwerlösliches Salz einzutreten, gröſser sey, als dessen Verwandtschaft zum Wasser, wenn solches zugegen ist, um damit Ammoniumoxyd zu bilden und sich sodann mit der Säure oder dem Oxyd zu verbinden, was nach der Theorie geschehen müſste, spricht überdieſs dafür, daſs die Verbindungen eher Amid als Ammoniak enthalten, nachdem wir nemlich durch die Analyse wissen, daſs sie kein Wasser enthalten, und folglich auch kein Ammoniumoxyd. Ich habe indeſs keine Versuche mit diesen salpetersauren Salzen angestellt, aus Furcht, die anwesende Salpetersäure möchte durch ihre Einwirkung auf die anzuwendenden Reagentien zu verwickelten Resultaten Anlaſs geben. Statt dessen habe ich den Versuch mit einem basisch schwefelsauren Salz angestellt, welches nach der Analyse 4 At. Quecksilber und 1 At. Schwefelsäure enthält. Dieses Salz bekommt man durch Behandlung von neutralem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit ätzendem Ammoniak in Gestalt einer weiſsen Masse, welche frisch gefälltem Zinnoxyd gleicht und nach dem Trocknen sich etwas ins Gelbe zieht. Dasselbe Salz entsteht, wenn man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Ueberschuſs an Ammoniak enthält, langsam abdunsten läſst oder mit Wasser fällt, oder endlich wenn man Turpethum minerale ($3\,HgO,\ SO_3$) in der Wärme mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt, bis der Rückstand weiſs ist. Im letztgenannten Fall beruht die Bildung der basischen Verbindung auf der Eigenschaft des schwefelsauren Quecksilberoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak ein lösliches Salz zu geben, so daſs bei dieser Gelegenheit aus 2 Atomen $3\,Hg\,O,\ SO_3$ und 3 Atom $N_2\,H_8\,O,\ SO_3$ entstehen 1 Atom $(HgO,\ SO_3 + 2\,HgO + Hg\,N_2\,H_4) + 2$ Atom $(HgO\ SO_3 + N_2\,H_8\,O,\ SO_3)$. Ein weniger basisches Salz habe ich nicht darstellen können, falls es sich nicht bei Hinüberleitung von Ammoniakgas über trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet, wobei die Masse grau wird, ohne daſs Wasser entsteht, was zu beweisen scheint,

daſs eine dem Mercurius präcipitatus analoge Verbindung neben schwefelsaurem Ammoniumoxyd erzeugt wird. Das basisch schwefelsaure Salz entwickelte Ammoniak mit KS, aber nicht mit Aetzkalilauge: ein Verhalten, welches bei allen bisher bekannten Quecksilberamidsalzen, die 4 At. Metall enthalten, sich darbietet. Um das Salz auf Amid zu prüfen, leitete ich, während es im Wasserbade erhitzt wurde, schwefligsaures Gas darüber, in der Absicht, es dadurch in schwefligsaures Quecksilberoxydul umzuwandeln und das Gewicht des Produkts zu bestimmen, das natürlich verschieden seyn muſste, je nachdem das Salz Amid oder Ammoniak enthielt. Allein im Laufe dieser Operation wurde auch ein Theil des gebildeten Oxydulsalzes reducirt, so daſs auf diese Weise kein Resultat erhalten wurde. Als dagegen das Salz auf zuvorgenannte Weise mit concentrirter Salpetersäure behandelt wurde, entwickelten sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure und in der Lösung fand sich Ammoniak. Hieraus und aus den beim gelben Körper angeführten Gründen folgt, daſs auch dieses Sauerstoffsalz Amid enthält und daſs dessen Formel ist: $= HgO, SO_3 + 2 HgO + Hg N_2 H_4$. Das Resultat der Einwirkung von Salpetersäure auf diese Art Salze halte ich für so entscheidend, daſs ich mich jedes Versuchs zur quantitativen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Menge von Stickstoff und Wasserstoff überheben zu können glaubte.

Ob endlich die angeführten Verbindungen als Doppelsalze betrachtet werden müssen, oder als basische Salze, worin das Quecksilberamidid ganz oder zum Theil das Oxyd ersetzt, muſs noch unentschieden bleiben. Indeſs dürfte, meiner Meinung nach, der Ansicht, zufolge welcher die Quecksilberamid-Verbindungen basische Salze sind, bis weiteres der Vorzug gelassen werden, da nach der anderen Vorstellungsweise alle die Salze, welche 3 At. Quecksilber enthalten, (z. B. die meisten von denen, welche neuerlich Harff mit Pflanzensäuren dar-

stellte und welche, obwohl durch Versuche nicht erwiesen ist, daſs sie Amid enthalten, mit aller Wahrscheinlichkeit als analog den zuvor beschriebenen Salzen angesehen werden können) Doppelverbindungen seyn würden von einem neutralen Sauerstoffsalz und einem sauerstoffbasischen Amidsalz, oder umgekehrt, z. B.: $(Hg O \bar{A} + Hg O) + (Hg N_2 H_4)$ — ein Verbindungsverhältniſs, das wenigstens bisher ungewöhnlich ist.*)

(Poggendorff's Annalen Bd. XLII. S. 385.)

Zweite Abtheilung.

Physiologie.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut;

von *Louis-René Le Canu.*

(Fortsetzung der S. 86 abgebrochenen Abhandlung.)

IV. Capitel.

Untersuchungen über die Anordnungsweise der Bestandtheile des Venenblutes.

Wenn man durch das Mikroscop in den häutigen Theilen eines Froschfuſses, des Schwanzes einer Eidechse oder des Flügels einer Fledermaus, die sich ihrer Durchsichtigkeit und ausnehmenden Dünne wegen vorzüglich für den Versuch eignen, das circulirende Blut beobachtet, so bemerkt man, daſs es aus einer Flüssigkeit besteht, in welcher kugeliche Theilchen

*) Nach Berzelius werden die Verbindungen des Amids, die den Chlorüren und Chloriden entsprechen, *Amidür* und *Amidid* genannt; dieſs zur Verständniſs dieser Ausdrücke in vorstehender Abhandlung. D. Red.

schwimmen. Diese Kügelchen haben, zahlreichen mikroscopischen Untersuchungen zufolge, bei den verschiedenen Thiergattungen verschiedene, bei gleichen Gattungen aber gleiche Formen und Dimensionen. Die Gröſse der menschlichen Blutkügelchen wird von verschiedenen Untersuchern verschieden angegeben; sie wurde gefunden zu: $\frac{1}{141}$, $\frac{1}{161}$, $\frac{1}{166}$, $\frac{1}{250}$, $\frac{1}{275}$, $\frac{1}{300}$, $\frac{1}{333}$, $\frac{1}{338}$, $\frac{1}{416}$, $\frac{1}{505}$ Linie.

Dumas und Prevost haben durch diese Abweichungen der Form und besonders der Dimension der Blutkügelchen bei Thieren verschiedener Gattungen die Erfolglosigkeit der Transfusion erklärt, die zwischen Individuen verschiedener Gattung vorgenommen wurde, und den Erfolg derselben Operationen zwischen Individuen derselben Gattung.

Man weiſs, daſs frisch gelassenes Blut, wenn es nur kurze Zeit sich selbst überlassen ist, sich in zwei vollkommen unterschiedene Lagen theilt; in eine obere, flüssige, mehr oder weniger durchsichtige, gelbliche, *Serum, Blutwasser* genannt, und eine untere feste, schön rothe, den *Blutkuchen*, *Cruor, caillot, insula, hepar sanguinis.*

Untersuchung des Serums.

Meine Versuche mit dem Serum sind zu wenig zahlreich, als daſs sie zu seiner Geschichte etwas beitragen könnten, sie erlaubten mir indeſs die Gegenwart von freier Oel- und Margarinsäure darzuthun, welche Berzelius und Boudet für einen Bestandtheil der von ihnen bezeichneten seifenartigen Verbindung ansahen. Das Vorhandenseyn dieser beiden Säuren in dem Blute und nach Chevreul und Braconnot auch in der Galle ist merkwürdig deſshalb, weil es zu beweisen scheint, daſs, jemehr man die chemische Zusammensetzung des Blutes studirt, man desto mehr veranlaſst ist, die Vorstellung der früheren Philosophen zu theilen, die annahmen, daſs die zahlreichen unmittelbaren Thierstoffe fertig gebildet darin

enthalten seyen. Es zeigt auſserdem nichts unvereinbares mit der gleichzeitigen Gegenwart eines kohlensauren Alkali's, da die Oel- und Margarin-Säure die kohlensauren Salze nicht zersetzen.

1000 Grammen menschliches Serum wurden im Wasserbade ausgetrocknet, der Rückstand gepulvert, und dreimal mit Aether im Chevreul'schen Ventildigestor behandelt. Die durch Baumwolle filtrirten ätherischen Auflösungen wurden zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt und die Verdampfung im Wasserbade beendigt. Man erhielt einen wenig beträchtlichen Rückstand von fettem Ansehen, unangenehmen Geruch und Honigconsistenz, der durch kalten Alkohol in 2 Theile geschieden wurde, einen löslichen A und einen unlöslichen B.

Auflösung A. Sie war gelblich, reagirte sauer und setzte beim freiwilligen Verdampfen eine perlmutterartige Materie C ab, die nach wiederholtem Waschen mit wenig kaltem Alkohol, Pressen und Reinigen durch 3maliges Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren, alle Eigenschaften des Cholesterins besaſs. Sie war farblos, perlmutterartig, fast unlöslich in kaltem, sehr löslich in kochendem Alkohol und in Aether, ohne ihnen saure Reaction mitzutheilen; mit concentrirter Schwefelsäure färbte sie sich roth, und schmolz erst über 100°. Löste sich nicht in kochender wässriger Kalilösung, stöſst beim Glühen weiſse Dämpfe aus, ohne Wirkung auf feuchtes Lacmuspapier, und lieſs als Rückstand eine Kohle aus der Wasser keine Phosphorsäure auszog.

Die alkoholischen Flüssigkeiten, woraus sich das Cholesterin abgesetzt hatte, waren gelblich, von unangenehmem Geruch und saurer Reaction. Beim Verdampfen im Wasserbade lieferten sie eine gelbe durchsichtige Masse, ein Gemenge einer ölartig gelben und einer festen farblosen Materie. Kalter Alkohol löste die flüssige Materie auf und lieſs die feste zurück. Die erstere war Oleinsäure, die andere Margarinsäure.

Rückstand B. Die in kaltem Alkohol unlösliche Masse war weich, perlmutterartig, unter dem Siedpunkt des Alkohols von 36° schmelzbar. Sie wurde sechsmal mit kochendem käuflichem Alkohol behandelt, der ein wenig Cholesterin und Margarinsäure auflöste und eine Materie zurücklieſs, die die nachstehenden Eigenschaften des Serolins hatte: Weiſs, ohne Perlmutterglanz, bei ohgefähr 35° C. schmelzbar, sehr leicht löslich in Aether, vollkommen unlöslich in kaltem und fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Untersuchung der Blutkügelchen.

Nichts ist leichter als die complexe Constitution der Blutkügelchen zu beweisen.

Nehmen wir 1000 Grammen Blut, theilen sie in 2 gleiche Theile, analysiren wir den einen um das Verhältniſs seiner Kügelchen zu erfahren und extrahiren wir aus dem andern, nach dem in Cap. III. angegebenen, Verfahren das Hematosin, so finden wir, das Verhältniſs der Kügelchen zu 100 ausgedrückt, das des Hematosins ohngefähr gleich 2. Nehmen wir ein bekanntes Gewicht, von vollkommen auf Flieſspapier abgetropftem Blutkuchen, und ziehen hieraus das Hematosin nach demselben Verfahren aus, so finden wir, daſs der dem Versuch unterworfene und trocken gedachte, Blutkuchen wenigstens $\frac{1}{60}$ seines Gewichtes davon liefert.

Gewiſs, für so unvollkommen als man auch die Methoden zur Bestimmung der Blutkügelchen halten mag, so unvollständig als die Trennung des Serums in dem gut abgetropften Blutkuchen seyn kann, so kann man doch nicht umhin, anzunehmen, daſs solche Differenzen zwischen dem Verhältniſs der Blutkügelchen und dem des Hematosins davon herrühren, daſs diese Kügelchen etwas anderes als Farbstoff enthalten. Wenn ich anführe, daſs der in Versuch 2 bemerkte in schwefelsäurehaltigem Alkohol unlösliche Rückstand alle Eigenschaf-

ten des schwefelsauren Eiweiſses besitzt, so kann ich auſserdem schlieſsen, daſs in den Blutkügelchen, abgesehen von dem Faserstoff, das Hematosin von einer Materie begleitet ist, die Eiweiſs zu seyn scheint.

Diese beiden Propositionen, die complexe Constitution der Blutkügelchen und das Vorhandenseyn einer dem Eiweiſse analogen Materie darin, scheinen mir unbestreitbar.

Durch die Angaben von Müller geleitet, daſs die Kügelchen von Froschblut sich länger unversehrt erhalten, wenn man sie mit Zuckerwasser anstatt reinem Wasser mengt, und auch durch das, was Dumas und Prevost sagen, daſs wenn man getrocknetes Blut in einer Salzauflösung vertheilt, man die Kügelchen in ihrer ganzen Integrität unterscheidet, während im Gegentheil bei Vertheilen in reinem Wasser der Farbstoff das farblose Centralkügelchen verläſst, stellte ich zahlreiche Versuche an, um die Kügelchen zu isoliren, entweder durch Mengen des ganzen frisch aufgefangenen Blutes mit gesättigten Auflösungen von Zucker, Gummi, schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, Salpeter u. s. w. oder durch Vertheilen von frischem Blutkuchen oder bei 50° getrocknetem Blute in diesen Auflösungen. Diese Versuche blieben fruchtlos: immer fand Auflösung oder vielmehr Verschwinden der Blutkügelchen Statt. Da ich vermuthete, daſs das zum Versuche verwendete Blut schon irgend eine Veränderung erlitten hätte, so fing ich später das Blut, bei seinem Austritt aus der Vene, direct in jeder der bezeichneten Auflösungen auf. Die Auflösungen von Zucker und Gummi gaben allein negative Resultate; die des Kochsalzes, Salpeters und besser noch des Glaubersalzes lieferten dagegen die genügendsten.

Ich lieſs den Blutstrom direct in eine weithalsige Flasche gelangen, die zum Theil mit gesättigter Auflösung von schwefelsaurem Natron erfüllt war; ich bewegte sie etwas aber vorsichtig und ohne Stoſs, um die Kügelchen nicht zu zerreiſsen.

Das aus ohngefähr 8 Volumen Salzauflösung gegen 1 Vol. Blut bestehende Gemenge wurde an einem kühlen Orte einige Stunden sich selbst überlassen. Es bildete sich während dieser Zeit kein Blutkuchen; das zuerst innige Gemenge schied sich in 2 Schichten, eine obere flüssige, wenig oder nicht rosenrothe, und eine untere dicke, blutrothe, die eine beträchtliche Anzahl kugelicher Körperchen von perlmutterartigem Reflex erkennen lieſs. Beim Filtriren ging die rosenrothe Flüssigkeit schnell durchs Filter, die Kügelchen blieben zurück.

Untersuchung der Auflösung. Sie gerinnt reichlich weiſs durch Wärme, durch Alkohol, Salpeter- und Schwefelsäure. Sie kann als ein Gemenge von Serum mit der Auflösung von schwefelsaurem Natron betrachtet werden, denn Serum läſst bei Zusatz von schwefelsaurem Natron nur einige weiſsliche Flocken fallen und Eiweiſs mischt sich mit der Salzauflösung in jedem Verhältniſs, ohne Trübung.

Untersuchung des Absatzes. Nach dem vollkommenen Abtröpfeln besitzt er Honigconsistenz, eine groſse Plasticität, auf der Oberfläche die rothe Farbe des arteriellen Blutes, unten die des geronnenen Blutes. Er verhält sich gegen die meisten Reagentien, namentlich gegen Alkohol, ammoniakhaltigen Alkohol, Schwefelsäure, Salpetersäure, angesäuertes Wasser, gerade wie gewöhnlicher Blutkuchen; gegen einige andere verhält er sich aber auf eine Weise, die wir bezeichnen müssen, da sie zu neuen Folgerungen führt.

Mit schwefelsäurehaltigem Alkohol kochend behandelt tritt er sehr wenig Hematosin ab, und es bleibt ein beträchtlicher Rückstand, der alle Eigenschaften des schwefelsauren Eiweiſses besitzt. Es scheint mir dieſs ein entscheidender Beweis sowohl von der complexen Natur der Kügelchen, wie von der wirklichen Identität der weiſsen Materie, die sie enthalten, mit Eiweiſs.

Durch starkes Schütteln oder Zerreiben des Absatzes mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron erhält man eine blutrothe Flüssigkeit und als Rückstand eine weiſse häutige Materie. Dieselben Resultate mit einer Kochsalzlösung, mit dem Unterschied jedoch, daſs die Auflösung des Farbstoffes unendlich leichter vor sich geht.

Eine gesättigte Auflösung von Chlorcalcium löst den Absatz nicht, sie verändert die Farbe in ziegelroth und macht ihn vollkommen unlöslich in Wasser. In Berührung mit Wasser schwillt er auf, bildet eine dem Johannisbeergelée ähnliche Gallerte, eine Art Blutkuchen; vermehrt man das Verhältniſs des Wassers, so verschwindet diese Gallerte und bald scheidet sich aus der dann blutrothen Flüssigkeit eine weiſse, häutige Materie, die die Haupteigenschaften des Faserstoffs besitzt.

Aus diesem Versuch geht also hervor: 1) Daſs die Blutkügelchen von complexer Natur sind; 2) daſs sie wenigstens 3 wesentlich verschiedene Substanzen enthalten: Hematosin, Eiweiſs und Faserstoff.

Der Faserstoff macht also wirklich einen Theil der Blutkügelchen aus, und zwar hüllt er, wie ich glaube, den Farbstoff und mit diesem das Eiweiſs ein, in der Art, daſs die Kügelchen entschieden nur Sphäroide seyn würden, die äuſserlich aus einem durchsichtigen Faserstoffhäutchen und innen aus Eiweiſs und Hematosin gebildet wären.

Diese Betrachtungsart der Anordnung der Bestandtheile der Kügelchen gibt vollkommenen Aufschluſs: über die Suspension dieser Kügelchen in dem natürlich mit Salzen beladenen Serum; über ihr Verschwinden bei Zusatz von Wasser zum Blut, welches das relative Verhältniſs der Salze, die Dichtigkeit der Flüssigkeit verringert und folglich das Zerreiſsen der Hüllen bedingt; über die Unmöglichkeit das Serum und die Kügelchen für sich zu erhalten, nachdem das Blut heftig geschüttelt wurde; über das Nichtcoaguliren des Blutes, nach-

dem man es geschlagen hat, wie dieſs täglich die Fleischer thun; über das Anhängen des Faserstoffs an die Besen, deren man sich beim Schlagen des Blutes bedient.

Wenn es wahr ist, daſs der Faserstoff im festen Zustande im lebenden Blute vorhanden ist und folglich keinen Theil des Serums ausmacht, was ist dann die Materie, welche sich, wie wir bestimmt wissen, unter gewissen Umständen aus diesem absetzt? Ich gestehe, daſs ich es nicht weiſs, ich führe nur an, daſs nach einer höchst interessanten Beobachtung von Chevreul das Serum von an Verhärtung des Zellgewebes gestorbenen Kindern sich immer freiwillig coagulirt und vollständig zu Gallerte gesteht, entweder weil es ein eigenthümliches, freiwillig coagulirbares Princip enthält, oder vielmehr weil sein Eiweiſs, in besondere Bedingungen versetzt, von selbst gerinnt und daſs wohl analoge Ursachen, ganz unabhängig von dem Faserstoff, die totale oder partielle Coagulation des Serumeiweiſses bei anderen pathologischen Umständen bedingen könnten. Das entzündliche Häutchen selbst könnte ihm vielleicht seine Bildung verdanken, und es würde gewissermaſsen den falschen Membranen analog seyn, auf welche Bichat die Anatomen aufmerksam machte, und welche er als coagulirtes Eiweiſs betrachtet. Man kann dieſs um so mehr annehmen, als es sehr schwer, um nicht zu sagen unmöglich ist, Faserstoff von coagulirtem Eiweiſs zu unterscheiden.

Zweite Abtheilung.

Bestimmung der Menge der in dem Venenblute der Armfalte, im normalen Zustande enthaltenen Materien.

In dem Vorhergehenden wurde die Zahl der in dem Blute der Armvenen enthaltenen Materien auf 26 oder 27 festgestellt, und angenommen, daſs alle, mit Ausnahme des Faserstoffs, des Hematosins und einer Portion Eiweiſs, in Wasser

aufgelöst seyen, einige ohne Zweifel vermittelst kohlensaurem Alkali, und das Serum constituirend, während der Faserstoff, das Hematosin und die andere Portion Eiweiſs die Blutkügelchen und folglich den Blutkuchen bilden.

Es sind nun deren Verhältnisse zu bestimmen in verschiedenen normalen Zuständen, namentlich in denen, die aus den Verschiedenheiten des Geschlechtes, Alters, Temperaments hervorgehen, und wir stützen uns in dieser Beziehung vorzüglich auf die quantitativen Analysen des Serums und die des Blutes, die von den Herrn **Berzelius**, **Marcet**, **Dumas** und **Prevost**, **Lassaigne**, **Denis** und **Le Canu** publicirt wurden.*)

1000 Theile Serum von Menschen enthalten nach **Le Canu** im Mittel von 10 Analysen, ohne Rücksicht auf Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure:

Materien	extractive oder unbestimmte	phosphorhaltiges Fett	12,656
		Cholesterin	
	fette . . .	Serolin	
		freie Oelsäure	
		— Margarinsäure	
	salzige	Salzsaures Natron	
		— Kali	
		— Ammoniak	
		Kohlensaures Natron	
		— Kalk	
		— Magnesia	
		Phosphorsaures Natron	
		— Kalk	
		— Magnesia	
		Schwefelsaures Kali	
		Milchsaures Natron	
		Salz mit fixen Fettsäuren	
		Salz m. flüchtig. Fettsäuren	
	Gelber Farbstoff		
Eiweiſs			78,013
Wasser			909,331
			1000,000

*) Der Kürze halber übergehen wir hier die vom Verf. angeführten einzelnen Analysen, und geben nur die Hauptresultate seiner eigenen und der von Andern ausgeführten Analysen.

Andererseits enthalten 1000 Th. menschliches Blut:

	Nach Le Canu.	Prevost u. Dumas.	Mittel.
Serum	867,5094	870,8	869,1547
Kügelchen	132,4906	129,2	130,8453
	1000,0000	1000,0	1000,0000

oder:

Wasser	790,3707
Gasarten extractive, fette, salzige und Farb-Stoffe	10,9800
Eiweiſs	67,8040
Kügelchen	130,8453
	1000,0000

Nach den Analysen verschiedener Chemiker enthalten 1000 Th. Blut im Mittel 2,948 Faserstoff und nach Le Canu's Analysen 2,27 Hematosin. Zieht man diese Zahlen von dem bekannten Gewicht der Blutkügelchen ab, so erhält man die Menge des darin enthaltenen Eiweiſses, es läſst sich also die Zusammensetzung des Bluts auch geben:

Serum	869,1547	
Faserstoff	2,9480	Kügelchen 130,8453
Hematosin	2,2700	
Eiweiſs der Kügelchen	125,6273	
	1000,0000	

Die durch die Analyse des Bluts gefundene Menge Hematosin und die Schätzungen von Quesnay und Hoffmann, wonach sich in dem Körper eines Erwachsenen 15 Kilogr. Blut befinden, führten zu der auſserordentlichen Folgerung, daſs in 15 Kilogr. Blut 34 Gr. Hematosin, 3,4 Gr. Eisenoxyd oder 2,414 metallisches Eisen enthalten wären, und also in dem Blute der 28 Millionen Einwohner Frankreichs 67,592 Kilogrammen metallisches Eisen.

Dieſs ist zu wenig Eisen in dem Blut, um daraus nach Menghini's Idee, Instrumente jeder Art zu verfertigen und dagegen zu viel um annehmen zu können, daſs es bloſs von den Nahrungsmitteln herrührt. Die Angaben über das Verhältniſs des Eisens weichen indeſs so sehr ab (es ist nach Menghini $\frac{1}{139}$, nach Rose $\frac{1}{167}$, nach Rhades $\frac{1}{5195}$, nach Denis $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{3000}$, nach mir $\frac{1}{4105}$) daſs man auf solche Berechnungen kein Gewicht legen kann.

Wenn die chemische Beschaffenheit des Blutes schon sehr merklich bei Individuen variirt, die in gleichen normalen Bedingungen sich befinden, so weicht es auf eine noch entschiedenere Weise ab bei Individuen, die durch Geschlecht, Temperament, Alter, Ernährungsweise verschieden sind. Zahlreiche vergleichende Analysen führten zu folgenden Resultaten.

Nach Le Canu:

In Beziehung des Geschlechts:

		Männl. Bl.	Weibl. Bl.
Das Verhältniſs des Wassers ist in dem Blut des Mannes schwächer als in dem Blut der Frau.	Maximum	805,263	853,135
	Minimum	778,625	790,394
	Mittel	791,944	821,764
Das Verhältniſs des Eiweiſses ist merklich dasselbe im männlichen wie im weiblichen Blute.	Maximum	78,270	74,740
	Minimum	57,890	59,159
	Mittel	68,080	66,949
Das Verhältniſs der Blutkügelchen ist stärker im männlichen als im weiblichen Blute.	Maximum	148,450	128,999
	Minimum	115,850	68,349
	Mittel	132,150	99,169

In Beziehung des Temperaments:

Das Verhältniſs des Wassers ist stärker in dem Blute von lymphatischen, wie in dem von sanguinischen Individuen desselb. Geschlechts.	Mittel des lymph. Temp.	800,566	803,710
	Mittel des sang. Temp.	786,584	793,007

		Männl. Bl.	Weibl. Bl.
Das Verhältniſs des Eiweiſses ist fast dasselbe bei lymphatischen wie bei sanguinischen Individuen desselben Geschlechts.	Mittel des lymph. Temp.	71,7015	68,660
	Mittel des sang. Temp.	65,850	71,261
Das Verhältniſs des Blutkügelchen ist stärker bei sanguinischen als bei lymphatischen Individuen desselben Geschlechts.	Mittel des sang. Temp.	136,497	126,174
	Mittel des lymph. Temp.	116,667	117,300

In Beziehung des Alters.

Nach Denis findet man ein sehr geringes Verhältniſs Wasser und sehr starkes Verhältniſs Kügelchen im Foetalblute, dessen Zusammensetzung nothwendig dieselbe ist, wie die des Bluts der Placenta. Es bleibt sich gleich, so lange das Subject die ihm eigene stark rosenrothe Farbe behält, 2 — 3 Wochen lang. — Von 2 — 3 Wochen bis zu ungefähr 5 Monaten vermehrt sich das Verhältniſs des Wassers und das der Kügelchen vermindert sich. Von 5 Monaten bis zu 40 Jahren vermindert sich das Verhältniſs des Wassers und das der Kügelchen vermehrt sich. Von 40 — 70 Jahren vermehrt sich das Verhältniſs des Wassers von Neuem und das der Kügelchen vermindert sich auch wieder. Das Verhältniſs des Eiweiſses bleibt in der Kindheit, dem reifen und Greiſsen-Alter merklich dasselbe.

In Beziehung der Nahrung.

Das Verhältniſs des Wassers ist schwächer und das der Blutkügelchen dagegen stärker bei wohlgenährten wie bei wenig oder schlecht genährten Individuen.

Aus diesen Resultaten gehen natürlich folgende hervor:

Das Verhältniſs des Wassers oder des Serums in dem Blute ist schwächer beim Mann als bei der Frau, bei Sangui-

niſchen als bei Lymphatiſchen, bei Erwachſenen als bei Kindern und Greiſen, bei gutgenährten als bei ſchlechtgenährten Individuen. Das Verhältniſs der Blutkügelchen iſt ſtärker bei dem Manne als bei der Frau; bei Sanguiniſchen als bei Lymphatiſchen, bei Erwachſenen als bei Kindern und Greiſen, bei gutgenährten als bei ſchlechtgenährten Individuen; ſtärker auch, nach Prevoſt und Dumas bei Vögeln als bei den anderen Thieren, bei Carnivoren als bei Herbivoren, ſchwächer dagegen bei Thieren mit kaltem Blut als bei anderen; das Verhältniſs der Blutkügelchen ſcheint darnach ſelbſt als Maaſs der Lebensenergie dienen zu können.

Dieſes allgemeine Reſultat iſt von höchſter Wichtigkeit, wenn man ſich erinnert, was uns Dumas und Prevoſt über die ganz verſchiedene Wirkung gelehrt haben, welche das kaum excitirende Serum und die heftig excitirenden Blutkügelchen auf das Nervenſyſtem ausüben. Durch ein ſonderbares Zuſammentreffen ſcheint jede Urſache, die die Blutmaſſe zu vermindern ſtrebt, gleichzeitig auch das relative Verhältniſs der Blutkügelchen zu verringern, indem ſie die des Waſſers vermehrt, ſo daſs der Einfluſs dieſer Urſachen ſowohl das geringere Strotzen der Blutgefäſse, wie auch die Verarmung und die Fluidität des Blutes, das ſie enthalten, zur Folge hat. Bei Frauen bringen Mutterblutflüſſe, bei beiden Geſchlechtern Aderläſſe und die Diät feſter Nahrungsmittel dieſe doppelte Wirkung namentlich hervor.

Die proportionelle Verminderung der Blutkügelchen in Folge von Mutterblutflüſſen oder ſucceſſiven Aderläſſen rührt beſtimmt daher, daſs, in dieſen beiden Bedingungen die Venen auf Koſten des übrigen Syſtems eine Portion kein Hematoſin haltiger Flüſſigkeit abſorbiren, welche proportionell oder vielleicht der äquivalent iſt, welche das circulirende Blut verloren hat; daher die Wohlthat des Aderlaſſes, wo es ſich

darum handelt eine Absorption zu begünstigen und insbesondere bei gewissen Wassersuchten.

Was die wässerigen Getränke betrifft, so scheinen sie nach Denis, das Verhältniſs der Blutkügelchen nur mit ausserordentlicher Langsamkeit zu vermindern indem sie das des Wassers vermehren; vielleicht vermindern sie es gar nicht.

Dritte Abtheilung.

Arterielles Blut, verglichen mit venösem Blut. Blut der Capillargefäſse, der Pfortader und der Placenta.

Nichts würde wichtiger seyn, als mit dem venösen Blut, wie es so zu sagen aus den Capillargefäſsen der Haut tritt, in welchen die reine und einfache Umwandlung des arteriellen Bluts in venöses vor sich geht, das vitale Blut zu vergleichen, welches die Arterien enthalten; dann diese vergleichende Untersuchung auf das venöse Blut auszudehnen, welches die Leber, die Nieren und die anderen Secretionsorgane auf eine ganz besondere Weise modificiren, ebenso auf das venöse Blut, welches von den Chylusführenden und lymphatischen Gefäſsen mit Materien bereichert wird, die sich ohne Unterlaſs damit mischen um die Verluste an Ernährungsflüssigkeit zu ersetzen. Die Kenntniſs der Unterschiede, welche das unter diesen verschiedenen Zuständen studirte Blut in seiner Constitution zeigt, kann allein uns aufklären, sowohl über die Funktionen des Respirationsapparats, in dessen Schoſs der Chylus ohne Zweifel, zu gleicher Zeit, als das venöse Blut daselbst wieder arteriell wird, eine letzte Veränderung erleidet, als auch über die Rolle, welche die Secretionsorgane spielen.

Uns sagen zum Beispiel ob durch die Lungen die relativen Verhältnisse von freiem Sauerstoff und Kohlensäure, die das venöse Blut enthält, nur geändert würden, indem sie kaum einige seiner Principien und besonders sein Hematosin modificiren; oder ob sie, tiefere Aenderungen in der innigen Na-

tur aller seiner veränderten Materien bedingend, dieselben den ursprünglichen wieder gleich macht. Ebenso ob die Rolle der Secretionsorgane sich, wie es die älteren und mehrere neuere Philosophen annehmen, auf die Abscheidung gewisser schon fertig in dem Blute gebildeter Stoffe beschränkt, gerade wie wir durch eine ganz mechanische Operation in unseren Laboratorien mittelst Filtern suspendirte Materien trennen, oder ob sie dieselben durch besondere Kräfte erst bilden.

Vergleichende Untersuchung des arteriellen und venösen Blutes.

Das arterielle Blut gleicht in physischer und chemischer Hinsicht dem venösen sehr; Farbe, Geruch sind bei beiden fast gleich, ersteres indessen röther und stärker riechend; die Temperatur ist in dem einen wie in dem andern 31° R.; nach manchen Autoren weicht sie um wenige Grade ab. Setzt man für das arterielle Blut die Wärmecapacität = 839, so ist die des venösen Bluts, nach Davy, = 852.

Nach Einigen ist die Dichtigkeit des arteriellen Bluts kleiner, nach anderen gröſser, als die des venösen. Das Maximum und Minimum für das erstere ist 1404 und 1039, die des anderen 1414 und 1042. Nach Bellingeri hat das arterielle und das venöse Blut bei den Vögeln, Pferden und bisweilen bei Schafen und Kälbern gleiche Electricitäten; bei den anderen Thieren ist das arterielle Blut positiv, das venöse negativ, nie findet das umgekehrte statt, so daſs man vermuthen kann, daſs der positive Zustand des ersteren und der negative des zweiten wohl als Regel gelten könnte, welche wegen Unvollkommenheit der Versuche nicht immer zu bestätigen wäre. Die Tendenz zur Fäulniſs ist in dem arteriellen Blute nach Krimer und Kanig gröſser, nach Thackrach geringer. Das arterielle Blut gerinnt nach Davy, Berthold und Blandel leichter, nach Thackrach schwieriger. Nach

Autenrieth, Mayer, Blainville und Denis liefert das arterielle Blut einen voluminöseren, festeren Blutkuchen und demnach weniger Serum; Hamberger und Krimer behaupten das Gegentheil. Das Verhältniſs der fixen Materien ist immer gröſser und das des Wassers daher geringer im arteriellen wie im venösen Blute nach Autenrieth, Dumas und Prevost, womit 2 Analysen von mir mit Pferdeblut übereinstimmen; ich erhielt:

Das erstemal von arter. Blut	fixe Materie . . .	216,17
	Wasser	783,83
— — von venösem Bl.	fixe Materie . . .	204,32
	Wasser	795,67
Das zweitemal von arter. Blut	fixe Materie . . .	214,50
	Wasser	785,50
— — v. venösem Bl.	fixe Materie . . .	195,45
	Wasser	804,55

Nach Denis Analysen ist das Verhältniſs der fixen Materien und folglich auch das des Wassers bei beiden gleich; nach Letellier enthält das arterielle Blut verhältniſsmäſsig bald mehr bald weniger Wasser, als das venöse.

Das specifische Gewicht des arteriellen Serums verhält sich nach Davy zu dem des venösen Serums wie 1025 : 1026, was von Lassaigne unterstützt wird; nach Prevost und Dumas sind aber das arterielle und venöse Serum in ihrer Zusammensetzung bisweilen identisch und anderemale bieten sie Verschiedenheiten dar, in denen man nichts beständiges bemerkt; woraus hervorgeht, daſs ihre relative Dichtigkeit in demselben Sinne variiren muſs. Meine Versuche stimmen mit ihrer Ansicht überein.

Das arterielle Blut enthält mehr Faserstoff als das venöse Blut. Bei einem ersten Versuch erhielt ich von 626 Gr. venösem Pferdeblut 3,2 Gr. trockenen Faserstoff oder $\frac{5,120}{1000}$ und von

604 Gr. arteriellem Blut, das häutig war, 7,4 Gr. oder $\frac{10,69}{1000}$. Bei einem zweiten Versuch mit Pferdeblut bekam ich von 1,154 Gr. venösem Blut 5,3 Gr. trockenen Faserstoff oder $\frac{4,59}{1000}$ und von arteriellem Blut $\frac{5,20}{1000}$.

Nach Chevreul enthält der Faserstoff des venösen Blutes weniger Wasser als der des Arterienblutes, und hält es mit mehr Kraft zurück. 100 Th. des ersteren reduciren sich an freier Luft auf 25,70, unter der Luftpumpe auf 21,05, während 100 arterieller Faserstoff sich in ersterem Falle auf 21,10 und im zweiten auf 19,55 reduciren; auſserdem geben Emmert und Mayer an, daſs der Faserstoff des venösen Blutes weicher, zertheilter und inniger mit dem Farbstoff in dem Blutkuchen vereinigt ist als sein Analogon.

Das arterielle Blut scheint sehr nahe eine gleiche Summe Eiweiſs, extractiver, salziger und fetter Materien zu enthalten wie das venöse Blut. Pferdeblut lieferte mir in 1000 Theilen, bei 2 Versuchen:

	I.	II.	
Das arter. Blut	93,49	88,90	Eiweiſs, extractive salzige
— venöse Bl.	97,5	84,46	und fette Materien.

Nach Prevost, Dumas und Denis ist das arterielle Blut an Blutkügelchen reicher als das venöse Blut; ich gelangte zu demselben Schluſs bei Pferdeblut. Ich erhielt von

	Arteriellem Blut		Venösem Blut	
	aus der Aorta	Carotis	untern Hohlvene.	Iugularis.
Wasser	783,83	785,5	795,679	804,52
Blutkügelchen	122,68	126,6	106,759	111,00
Eiweiſs u. s. w.	93,40	88,9	97,562	84,45
	1000,00	1000,0	1000,000	1000,00.

Nach Letellier ist es bald reicher, bald weniger reich an Kügelchen als das venöse Blut.

Nach **Magnus** enthält es, verhältniſsmäſsig zu seiner gleichfalls freien Kohlensäure, mehr freien Sauerstoff als das Venenblut und zwar käme der in letzterem enthaltene Sauerstoff höchstens $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$, der in dem arteriellen Blute aber $\frac{1}{3}$, bisweilen selbst der Hälfte des Volums Kohlensäure gleich.

Michaelis, der den Faserstoff, das Eiweiſs und den Farbstoff des arteriellen und des venösen Blutes vergleichungsweise analysirt hat, stellt die Elementarzusammensetzung einer jeden dieser Substanzen auf folgende Weise dar:

	Kohlenst.	Stickst.	Wasserst.	Sauerst.
Venöses Eiweiſs	52,652	15,505	7,359	24,484
Arteriell. —	53,009	15,562	6,993	24,436
Venöser Farbstoff	53,231	17,392	7,711	21,666 *)
Arteriell. —	51,382	17,253	8,354	23,011
Venöser Faserstoff	50,440	17,267	8,228	24,065
Arteriell. —	51,374	17,587	7,254	23,785.

Macaire und **Marcet** d. Sohn analysirten das im leeren Raume vollkommen ausgetrocknete arterielle und venöse Blut von Kaninchen und fanden sie zusammengesetzt aus;

	Arteriell. Blut.	Venöses Blut.
Kohlenstoff	50,2	55,7
Stickstoff	16,2	16,2
Wasserstoff	6,6	6,4
Sauerstoff	26,3	21,7
	99,3	100,0

Wir können nun schlieſsen:

1) Daſs das arterielle Blut heller roth und von entschiedenerem Geruch ist als das venöse Blut; 2) daſs es mehr Tendenz zur Coagulation zu haben scheint; Zeichen eines

*) Nach dem im ersten Theil angeführten, wäre dieser Farbstoff ein Gemenge von Eiweiſs und Hematosin; es läſst sich also auf seine Elementaranalyse kein Werth legen.

gröſseren Verhältnisses Blutkügelchen. 3) Daſs es einen voluminöseren, festeren Blutkuchen und deſswegen eine geringere Quantität Serum zu liefern scheint, was wieder für ein gröſseres Verhältniſs an Blutkügelchen spricht; 4) daſs es verhältniſsmäſsig weniger Wasser und mehr fixe Materien zu enthalten scheint, was die Vorstellung einer gröſseren Dichtigkeit mit sich bringt. 5) Mehr Blutkügelchen 6) mehr Faserstoff 7) eine gleiche Menge Eiweiſs, extractiver, salziger und fetter Materien, 8) daſs es im Verhältniſs zu seiner Kohlensäure mehr Sauerstoff enthält; 9) daſs es weniger verbundenen Kohlenstoff und mehr verbundenen Sauerstoff enthält.

Diese beiden letzten, äuſserst wichtigen Folgerungen sind, wie man sieht, in vollkommener Uebereinstimmung mit den gegenwärtig am allgemeinsten für die Respirationserscheinungen angenommenen Vorstellungen.

Blut der Capillargefäſse.

Dr. Pallas hatte aus seinen vergleichenden Analysen geschlossen, daſs das Blut der Capillargefäſse weniger wässerig und reicher an fixen oder genauer, gerinnbaren Materien sey, als das Blut der Venen und Arterien; Denis hat aber später gezeigt, daſs es auf keine durch unsere gegenwärtigen Entdeckungsmittel wahrnehmbare Weise von dem Venen- und Arterienblut differirt.

Alles läſst vermuthen, daſs das Blut der Capillargefäſse, als wirklicher Uebergangszustand des arteriellen in venöses Blut, merklich von dem einen und anderen abweicht; daſs aber diese Abweichungen eben so sehr auf der Natur der Stoffe, wie auf ihrer Zahl und Verhältniſs beruhen.

Blut der Pfortader.

Dumas und Prevost analysirten das Blut der Pfortader eines Hingerichteten und fanden:

Wasser	801,4	oder		
Eiweiſs, lösliche Salze	84,4		Serum	885,8
Kügelchen	114,2		Kügelchen	114,2
	1000,0			1000,0

Blut der Placenta.

Nach Denis enthält das Blut der Placenta weniger Wasser, mehr Kügelchen und ebensoviel Eiweiſs, salzige, extractive und fette Materien als das venöse Blut der nemlichen Frau. Es hat überdieſs den Geruch des Amnioswassers und eine entschieden braunröthliche Farbe.

	Blut der Placenta, aufgesammelt nach Durchschneidung der Nabelschnur u. vor der Ausziehung der Nachgeburt:	Venöses Blut.
Wasser	70,15	78,10
Kügelchen	22,62	14,31
Eiweiſs	5,00	5,00
Salzige extractive und fette Materien	2,23	2,59
	100,00	100,00.

Man begreift hiernach, woher es kommt, daſs das Blut des Foetus, das durch die Nabelschnur der Mutter geliefert wird, ein schwächeres Verhältniſs an Wasser und ein stärkeres Verhältniſs an Kügelchen darbietet, als das Blut der älteren Kinder und selbst der Erwachsenen, obgleich bei dem Foetus die Lungen, in welchen bei dem Kinde und Erwachsenen die Kügelchen sich erzeugen oder wenigstens ausbilden, noch nicht functioniren. Man bewundert die Vorsehung der Natur, welche der Placenta das Vermögen ertheilt, in dem Blut, das sie empfängt, das Verhältniſs der Kügelchen zu vermehren, damit der Foetus in seiner Nachbarschaft ein Organ vorfinde, das die Lungen zu ersetzen im Stande ist, welche durch die Abwesenheit der Luft während seines intrauterinen Lebens gleichsam unnöthig gemacht sind. Ich füge

noch bei, daſs diese Fähigkeit der Placenta, obschon auf eine noch unbekannte Weise, die proportionelle Vermehrung der Blutkügelchen in dem zur Ernährung des Foetus bestimmten Blute zu bewirken, ein sehr starker Beweis von der äuſserst wichtigen Rolle ist, die ihnen aufbewahrt ist, weil die ganz besondere Sorgfalt der Natur, darüber zu wachen, daſs sie dem Foetus nicht mangeln können, anzuzeigen scheint, daſs sie auch nicht einen Augenblick für das Leben entbehrlich sind.

(Schluſs folgt im nächsten Hefte.)

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Vermischte Notizen;

von Prof. Dr. *Otto.*

Solanin.

Als ich vor ohngefähr fünf Jahren groſse Quantitäten Solanin aus den Kartoffelkeimen darstellte, und dadurch *die* noch ziemlich problematische Existenz dieses Alkaloids *gewiſs* machte, muſste ich beim Abfiltriren des kochenden geistigen Auszuges des Solaninniederschlages die Vorsichtsmaſsregel treffen, den Trichter mittelst eines durchbohrten Korkes in einem zweiten Trichter zu befestigen, und den Zwischenraum mit kochendem Wasser auszufüllen, um das Auskrystallisiren des Alkaloids auf dem Filter zu verhindern. Die laufende Flüssigkeit erstarrte dann zu einer Krystallmasse, ganz wie eine heiſse concentrirte Auflösung des schwefelsauren Chinins beim Erkalten erstarrt. Das erhaltene Solanin war blendend

weiſs und glich auch getrocknet in seinem Aeuſsern dem Chininsulfate, wie es der Herr Prof. Liebig, dem ich eine Quantität desselben zu übersenden mich beehrt, noch jetzt wird bestätigen können.

Zur sofortigen Beurtheilung des unten Mitgetheilten erlaube ich mir auch noch das folgende Verhalten dieses Solanins aus meiner frühern Abhandlung (Journal für pract. Chemie I. 1. 58) anzuführen. Es lieſs sich im Platinlöffel vollständig verbrennen, es löste sich sowohl in kaltem als auch kochendem Wasser in kaum merklicher Menge; von Weingeist von 0,839 specif. Gewichte bedurfte es bei gewöhnlicher Temperatur 500 Theile, in der Siedhitze 125 Theile zur Lösung, beim Erkalten dieser heiſs bereiteten Lösung krystallisirte es wie vorhin erwähnt aus; die Auflöslichkeit in Weingeist wird durch die Gegenwart von Harz, welches gleichsam die Rolle einer Säure spielt, sehr vermehrt. In Wasser gerührt erfolgt auf Zusatz sehr geringer Mengen Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure sogleich Auflösung, weil die entstehenden Salze sehr leicht löslich sind. Diese Auflösungen werden gefällt durch reine und kohlensaure Alkalien, durch Gallusaufguſs, und wenn sie ziemlich concentrirt sind durch kleesaures Kali und phosphorsaures Natron. Gibt man die Auflösung des schwefelsauren Solanins zu wässriger Jodlösung, so entsteht, selbst wenn die erstere sehr verdünnt ist, eine dunkelbraune Färbung. Legt man in eine Auflösung des Solaninsalzes Jod, so umgibt sich dasselbe sehr bald mit einer braunen syrupartigen Masse. Stellt man Solanin neben Jod unter eine Glasglocke, so wird ersteres schön braun und dies so entstandene luftbeständige Jodsolanin löst sich mit brauner Farbe in Wasser auf.

Im vorigen Frühjahre, als die Kartoffeln zu keimen anfingen, lieſs ich die etwa 2 Zoll langen Keime, welche sich früher als die an Alkaloid reichsten gezeigt hatten, von den

Kartoffeln trennen und verarbeitete sie auf Solanin nach der am angeführten Orte beschriebenen Methode, nemlich ich digerirte sie nach dem Zerstampfen mit durch Schwefelsäure angesäuerte Wasser, fällte aus dem Auszuge durch Bleizukker das dadurch fällbare, colirte, gab Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction hinzu und kochte den dadurch hervorgebrachten und getrockneten Niederschlag mit höchst rectificirtem Weingeist aus. Da ich ziemlich beträchtliche Quantitäten der Keime, gegen 50 Pfund, in Arbeit genommen hatte und da dieselben den kratzenden Geschmack des Solanins in nicht geringer scheinendem Grade zeigten, so vermuthete ich eine verhältniſsmäſsig nicht unbeträchtliche Ausbeute. Ich stellte deſshalb wieder den oben beschriebenen Apparat zusammen, welcher das Auskrystallisiren des Alkaloids auf dem Filter verhindern sollte, was ich noch besonders deſshalb für unerläſslich hielt, weil ich, um einem meiner Herrn Collegen die schöne und schnelle Krystallisation zu zeigen, nicht sehr viel Weingeist zum Ausziehen angewandt hatte.

Aber die ablaufende Flüssigkeit gab keine Krystalle, selbst nicht nachdem sie mehrere Tage gestanden; durch Abdampfen auf ein sehr kleines Volumen gebracht, erstarrte sie zu einer Gallerte und diese trocknete zu einer gelblichen hornartigen Masse ein, deren Gewicht im Verhältniſs der angewandten Quantität Keime sehr gering war, es betrug etwa 1 — 2 Grammen.

In Weingeist löste sich diese Masse sehr leicht und die Lösung erstarrte, wenn sie sehr concentrirt war, nach einiger Zeit wieder zur Gallerte, die auf ein Filter gebracht, und mit Weingeist ausgewaschen (wobei sich ein groſser Theil löste), nach dem Trocknen dieselbe hornartige Masse lieferte, welche durch Eindampfen der abgelaufenen Flüssigkeit erhalten wurde.

Ich habe in der früheren Abhandlung (Seite 67) ange-

führt, „daſs die erste Auskochung des durch Kalk bewirkten Niederschlages ein zwar weiſses Solanin liefern, das aber durch etwas harz- oder wachsartigen Stoff verunreinigt sey, und daher auf dem Filter zu einer hornartigen Masse eintrockne, und daſs die spätern Auszüge des Kalkniederschlages vollkommen reines Alkaloid geben.“ Ich behandelte daher auch jetzt den vom ersten Auszuge bleibenden Rückstand zum zweiten Male mit kochendem Weingeist, aber es wurde von diesem fast Nichts gelöst.

Es muſs wohl noch bemerkt werden, daſs ich auf die Verunreinigung des zuerst ausgezogenen Alkaloides durch Harz damals vorzüglich aus dem äuſseren Ansehen schloſs, und daſs ich ebenfalls dies hornartige Solanin viel leichter in Weingeist löslich fand als das krystallisirte, und daſs ich eben das electronegative Harz für die Ursache der Vermehrung der Auflöslichkeit hielt, was schon oben angegeben wurde.

Um das jetzt erhaltene Solanin von dieser Verunreinigung zu befreien, löste ich es in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, gab essigsaures Bleioxyd hinzu, so lange etwas niedergeschlagen wurde, filtrirte, entfernte aus der Flüssigkeit durch Schwefelsäure das noch vorhandene Bleioxyd und fällte dann durch Kalilösung. Der entstandene Niederschlag war vollkommen weiſs, sehr voluminös, ich gab noch Kalilösung bis zur ziemlich starken alkalischen Reaction hinzu, um etwa noch mit niedergefallenes Harz in Lösung zu halten, brachte dann auf ein Filter und süſste sorgfältig aus. Der Niederschlag trocknete wieder zu einer hornartigen Masse aus, welche ein wenig heller gefärbt erschien; ich wiederholte damit dieselbe Reinigung bezweckende Operation, erhielt ihn aber ganz unverändert wieder.

Bis auf die äuſsere Gestalt und die verschiedene Auflöslichkeit in Weingeist zeigte dies so erhaltene Solanin im

Allgemeinen die Eigenschaften des früher krystallisirt erhaltenen. Es wurde seine Lösung in angesäuertem Wasser durch Alkalien, durch Gallusaufguſs, kleesaures und phosphorsaures Natron gefällt; die Reaction mit Jod erschien noch auffallender, denn diese Lösung in wässrige Jodlösung gegeben, bewirkte nicht nur die angegebene braune Färbung, sondern es entstand eine brauner, dem Eisenoxydhydrat ganz ähnlicher Niederschlag. In einer concentrirten schwefelsauren Lösung bildeten sich nach einiger Zeit kleine spiessige Krystalle, welche Gypskrystallen glichen, die sich aber auf Zusatz von Weingeist leicht lösten. — Daſs das Solanin im Platinlöffel sich vollständig verbrennen lieſs, brauchte wohl kaum erwähnt zu werden.

Aus dem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, wie vorsichtig man bei der Beurtheilung der Arbeiten Anderer seyn muſs, wenn man dieselben nicht mit dem gröſsten Unrechte verdammen will. Ich gestehe ein, daſs wenn ich nicht selbst die a. a. O. mitgetheilte Abhandlung geschrieben hätte, ich gegen die Wahrheit des darin Gesagten nach meinen jetzigen Versuchen einige Zweifel erhoben haben, namentlich die Existenz eines so leicht krystallisirbaren Alkaloids in den Kartoffelkeimen kaum zugestanden haben würde, und ich fühle mich jetzt ganz besonders beruhigt, daſs eine so ausgezeichnete Autorität, wie Hr. Prof. Liebig, meine frühere Mittheilung bestätigen kann.*)

Noch wird es nicht unwichtig seyn anzuführen, daſs ich im vorigen Frühjahre nicht etwa bei einem einzigen Versuche das beschriebene nicht krystallisirbare und in Weingeist leicht lösliche Solanin erhalten habe, sondern daſs drei immer mit Quantitäten von 50 Pfund Keimen angestellte Versuche ganz gleiche Resultate lieferten.

*) Ein Theil des mir von Hrn. Prof. Otto mitgetheilten Solanins, macht noch jetzt einen seltnen und kostbaren Bestandtheil in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums aus. J. L.

Die Menge des in den Kartoffelkeimen vorkommenden Alkaloids ist also sehr verschieden groſs. Ob die Varietät der Kartoffeln, oder die Verhältnisse beim Keimprocesse diesen verschiedenen Gehalt bedingen, darüber läſst sich noch keine Behauptung aufstellen. *Dem aus dem Keime erhaltenen Alkaloid hängt bisweilen eine fremde Substanz an, welche die Krystallisirbarkeit hindert, und die Löslichkeit in Weingeist erleichtert, oder aber es finden sich in den Keimen zwei verschiedene Alkaloide, die sich zu einander etwa wie das Chinin zu dem Cinchonin verhalten.* Ich sehe mit Begierde dem Eintreten des Keimprocesses in diesem Jahre entgegen, um hierüber entscheiden zu können. Eine Erfahrung, welche vielleicht sogleich gegen diese letzten Annahmen in Anwendung gebracht werden könnte, möge schlieſslich noch folgen. Ich beauftragte meinen Amannensis einen durch Kalilauge bewirkten Niederschlag von Solanin, der zwischen Flieſspapier gepreſst, also noch feucht war in einer Digerirflasche mit absolutem Alkohol zu übergieſsen und zu erhitzen. Derselbe ergriff aber irrthümlicher Weise anstatt der Flasche mit Alkohol eine Flasche mit mäſsig concentrirter reiner Salpetersäure und goſs ohngefähr eine Unze davon auf das Solanin, ehe er seinen Irrthum bemerkte. Das Solanin schien wenig angegriffen zu werden, und das Gefäſs blieb über ein Vierteljahr ruhig stehen. Als nach dieser Zeit mein ganzer Vorrath von Solanin erschöpft war, wollte ich wenigstens den Versuch machen, ob sich noch ein Theil des Alkaloids wieder gewinnen lieſse; ich verdünnte deſshalb mit Wasser, wobei sich leicht alles löste und erhielt aus dieser Lösung trotz der groſsen Menge der vorhandenen Säure durch Kalilauge einen beträchtlichen Niederschlag. Dieser ward schon beim Trocknen weniger hornartig und gab dann beim Kochen mit höchstrectificirtem Weingeist und Abdunsten ein pulverig krystallinisches Alkaloid.

Arsen im phosphorsauren Natron.

Anthon hat kürzlich geleugnet, daſs phosphorsaures Natron durch Arsen verunreinigt vorkommen könne, indem bei der Neutralisation der Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron der Arsen als arsensaurer Kalk vollständig abgeschieden würde. Dieſs setzt natürlich voraus, daſs der Kalk aus der Phosphorsäure nicht vorher, z. B. durch Schwefelsäure und Weingeist entfernt sey. Ohne weiter diese Behauptung kritisch zu beleuchten, erlaube ich mir die folgende Mittheilung:

Als Bärwald und Wittstock zuerst die häufige Gegenwart des Arsens in dem Phosphor und der Phosphorsäure darthaten, trug ich als Medicinalassessor die Sache im Ober-Sanitäts-Collegio vor. Es wurden hierauf die sämmtlichen Apotheker des Landes durch ein Circularschreiben angewiesen, die erwähnten Präparate auf die Verunreinigung mit Arsen zu prüfen und resp. dieselben zu reinigen, das Ergebniſs der Prüfung aber herzogl. Collegio anzuzeigen. In fast allen Apotheken des Landes fanden sich die Präparate arsenhaltig, und ich erhielt durch die Güte der Herrn Apotheker *theils* die durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschläge oder das reducirte Arsen. Unter den ersteren befand sich auch ein sehr bedeutender Niederschlag von rein citrongelber Farbe, welcher aus einem alten phosphorsauren Natron erhalten worden war, und der sich als vollkommen reines Schwefel*arsen* erwies. Das phosphorsaure Natron war bei der Uebernahme der Apotheke mit übernommen, möglich, daſs es mit durch Salpetersäure aus Phosphor bereiteter Phosphorsäure bereitet war.

Asa foetida-Pflanze.

In Alexander Burne's Reise nach Bukhara; Deutsch von Hauff und Widenmann S. 191 findet sich folgende Stelle:

„Von Seighan *) aus zogen wir durch den Paſs Daudon Schikin. Wir fanden hier in groſser Menge die Asa foetida-Pflanze, welche unsere Reisegefährten mit groſsem Vergnügen verzehrten; die Schafe fressen sie begierig und das Volk benutzt sie als nahrhafte Speise.

Benutzung des Salpeters in Lahore.

In demselben Werke: Von Multan im Königreich Lahore **) wurden uns täglich Salpeterladungen gesandt, um unsere Weine und Wasser zu kühlen. (Die Temperatur war am 3 Juli Nachmittags 4 Uhr $34\frac{2}{3}{}^{0}$ Reaumur).

Bereitung der Aloe am Cap.

Obgleich die Verfertigung der Aloe im Allgemeinen wohl bekannt, so wird doch der folgende Bericht eines Augenzeugen nicht uninteressant seyn: Man gräbt Löcher in den Boden, bedeckt diese mit Häuten, die man in der Mitte etwas niederdrückt, um den Saft, so wie er ausflieſst, aufnehmen zu können. Die dicken fleischigen Blätter der Aloepflanze werden in der Mitte durchgeschnitten und übereinander um den Rand der Aushöhlung gelegt, wo dann die Sonnenhitze das Ausflieſsen des Saftes bewirkt. Der ausgeflossene Saft wird darauf in Töpfe gegeben, einige Zeit gekocht, wonach er beim Erkalten erhärtet. Der Preis der Aloe ist wegen der groſsen Quantität, welche von den Colonisten bereitet wird, in der Capstadt so niedrig, daſs man nur die Feierstunden zu ihrer Darstellung anwenden darf, wenn man nicht ganz ohne Gewinn arbeiten will.

*) Am Fuſse des Hindu-Kusch. O.

**) Ueber welches der berühmte Raudschit-Sing herrscht. O.

Geschäfts-Empfehlung.

Nachdem das seit mehr als 20 Jahren gemeinſchaftlich mit meinem verstorbenen Bruder unter der Firma von

Joh. Beindorff

betriebene Zinngieſsergeschäft aufgelöſst wurde, und ich in meinem eigenen Hause, Fahrgasse Lit. H. No. 18., ein ganz auf demselben Fuſse eingerichtetes Geschäft für eigene Rechnung und Verbindlichkeit etablirte, erlaube ich mir hierdurch mich zu geneigten Aufträgen auf meine sämmtlichen Zinnwaaren, von bester Qualität und in neuester Façon, zu den billigsten Preisen aufs Beste zu empfehlen.

Was *pharmaceutische* Gegenstände, unter welchem Namen solche bekannt seyn mögen, und besonders auch die Anfertigung der von Herrn Prof. Dr. Geiger erfundenen und längst bekannten, als practisch bewährten *chemisch-pharmaceutischen Dampfapparate*,

„wovon früher im *Magazin für Pharmacie* und in Hofr. „Dr. Brandes *Archiv des Apotheker-Vereins*, sowie in „Buchners *Repertorium* rühmlichst Erwähnung ge„schehen,“

anbetrifft, so kann ich die Versicherung ertheilen, daſs ich in dieser Branche auch jeden Anforderungen zu entsprechen im Stande seyn werde.

Frankfurt a. M. im Januar 1838.

Joh. Friedr. Beindorff.

ANNALEN

DER PHARMACIE.

XXVI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Untersuchungen über die Natur der Harnsäure;

von

F. Wöhler und *J. Liebig.*

Es giebt in der organischen Chemie keinen Körper, welcher die Aufmerksamkeit des Physiologen und Chemikers in höherem Grade in Anspruch nimmt, als wie die Harnsäure.

Als Excretionsproduct der ausgebildetsten wie der niedrigsten Thierklassen, ist die Kenntniſs ihrer chemischen Natur, dem Physiologen, als secundäre Ursache einer der schmerzhaftesten Krankheiten ist sie dem Arzte von Wichtigkeit. Schlüsse, in Hinsicht auf die Rolle, die sie im Organismus spielt, können ohne diese Kenntniſs nicht gemacht werden; eben so unmöglich bleibt die Aufsuchung von Mitteln, diesen Stoff als Träger einer Krankheit, ohne Anwendung mechanischer Werkzeuge, aus dem Organismus zu entfernen, wenn derselben nicht das genaueste Studium des chemischen Verhaltens der Harnsäure vorhergegangen ist.

Wie man aus dieser Untersuchung entnehmen wird, ist die Harnsäure für die organische Chemie noch von höherer

Bedeutung, in ihren zahllosen Metamorphosen setzt sie die Eigenthümlichkeit derselben fest, im Gegensatz zu der unorganischen ist ihr Character eine grenzenlose Wandelbarkeit; eine kaum übersehbare Mannigfaltigkeit von neuen und in der Art ihres Verhaltens wahrhaft wunderbaren Verbindungen entspringt aus einer Einzigen und ein Rückschluſs auf den Zusammenhang vieler andern Materien, den man bis jetzt nicht vermuthen konnte, ergiebt sich daraus von selbst.

Die Constitution und das chemische Verhalten dieser aus der Harnsäure hervorgehenden neuen Materien verbreitet Licht über eine groſse Reihe längst bekannter Verbindungen und über viele bis jetzt nicht erklärte Erscheinungen. Es wäre gegen alle Erfahrung, diese Phänomene als eigenthümlich und als den Harnsäure-Producten allein angehörig zu betrachten, es sind die Aeuſserungen derselben Kräfte, die sich in allen andern wiederholen. Diese Verbindungen werden mit ihrer Eigenthümlichkeit auf zahllosen andern Wegen hervorgebracht werden, es sind einzelne neue Glieder in der unendlichen Kette, in welcher noch so viele Lücken auszufüllen sind. Wir erinnern an das Cyan, an das Oxamid, an das Aldehyd, sie standen nur kurze Zeit isolirt da, wir begegnen ihnen oder Körpern, die ihnen gleichen, jetzt überall, wo wir nur die Augen hinwenden. Mit einem dieser Producte, mit der sogenannten Allantoïssäure, hat diese Begegnung schon statt gefunden, dasselbe wird mit den andern Körpern geschehen, die wir zu beschreiben haben.

Die Philosophie der Chemie wird aus dieser Arbeit den Schluſs ziehen, daſs die Erzeugung aller organischen Materien, in so weit sie nicht mehr dem Organismus angehören, in unsern Laboratorien nicht allein wahrscheinlich, sondern als gewiſs betrachtet werden muſs. Zucker, Salicin, Morphin werden künstlich hervorgebracht werden. Wir kennen freilich die Wege noch nicht, auf dem dieses Endresultat zu er-

reichen ist, weil uns die Vorderglieder unbekannt sind, aus denen diese Materien sich entwickeln, allein wir werden sie kennen lernen.

Wir haben es nicht mit Körpern zu thun, deren Zusammengesetztheit auf Vermuthungen beruht, wir wissen mit positiver Gewiſsheit, daſs und in welchen Verhältnissen sie zusammengesetzt sind, wir wissen, daſs sie Producte uns bekannter Kräfte sind.

Wir fühlen, wie unvollkommen die gegenwärtige Untersuchung ist, insofern noch viele Fragen ungelöst bleiben, allein wir befinden uns auf dem Wege sie zu lösen. Die Menge der Producte, die Verwickelung der Erscheinungen die durch den Uebergang des einen in das andere hervorgebracht wurde, durch Ursachen, die man vorher nicht kannte, werden als Hauptursachen der Unvollkommenheit unserer Arbeit betrachtet werden müssen.

Unter den früheren Versuchen über die Harnsäure, deren Geschichte wir als bekannt übergehen, waren, wie es uns schien, keine so geeignet, einen Wink über die Natur dieser Substanz zu geben, als die Versuche über das Verhalten derselben bei der trockenen Destillation [1]). Auf diesem Wege der Zersetzung entsteht eine bedeutende Menge sowohl von Cyanursäure, als von Harnstoff. Beide werden sublimirt erhalten, obgleich sie nicht flüchtig sind, woraus hervorgeht, daſs sie nicht directe Zersetzungsproducte, sondern aus solchen regenerirte Verbindungen sind. Der Harnstoff kann aus Cyansäure durch Einwirkung der höheren Temperatur auf Cyanursäure und Ammoniak entstanden seyn; die Cyanursäure kann sich aber ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man konnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung, deren Harnstoffgehalt sich bei

1) Poggendorff's Annal. Bd. XV. S. 619.

einer gewissen Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erstere in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regenerirten.

Diese Betrachtungen und die physiologische Verwandtschaft zwischen Harnstoff und Harnsäure führten uns zu dem Vorurtheile, wie wir es vorläufig nennen wollen, in der Harnsäure Harnstoff präexistirend anzunehmen, in demselben, freilich noch nicht klaren Sinne, wie man z. B. das Amygdalin als eine Bittermandelöl-Verbindung betrachten kann. Diese Vorstellung führte zu dem Versuche, eine oder mehrere der in der Zusammensetzung der Harnsäure supponirten Verbindungen durch Einwirkung oxydirender Substanzen zu zerstören, und dadurch die andern unzersetzt aus der Verbindung frei zu machen. —

Verhalten der Harnsäure gegen Bleisuperoxyd.

Wir wählten als oxydirende Substanz das braune Bleisuperoxyd, da wir von seiner Anwendung schon darum Vorzüge erwarten zu dürfen glaubten, weil das Blei durch einfache Mittel wieder aus der Untersuchung zu entfernen ist. Die Harnsäure war vollkommen rein und aus Schlangenexcrementen bereitet.

Wir vermischten dieselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei, erhitzten bis fast zum Sieden, und fügten nun nach und nach fein geriebenes Bleisuperoxyd hinzu. Es findet sogleich eine wechselseitige Reaction statt, unter Aufschäumen wird Kohlensäuregas entwickelt, die Masse verdickt sich bedeutend, wenn nicht Wasser genug vorhanden ist, und die Farbe des Superoxyds verschwindet. Man mischt von diesem, unter fortwährendem Erhitzen und öfterer Erneuerung des Wassers, so lange hinzu, bis eine bleibende helle Chocoladefarbe der Masse zeigt, daſs ein kleiner Ueberschuſs vorhanden ist. Nun wird die Masse siedendheiſs filtrirt und auf dem Filtrum noch einige Male mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Aus der filtrirten, farblosen Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte, glänzende, harte Krystalle in Menge ab. Sie sind *Allantoïssäure,* oder dieselbe Substanz, die man in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe gefunden hat, wir werden sie von nun an *Allantoïn* nennen. Durch weitere Concentration der davon abgegossenen Flüssigkeit erhält man eine neue Quantität derselben.

Dampft man diese letzte Flüssigkeit, aus der sich das Allantoin ausgeschieden hat, im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, so schieſst sie beim Erkalten in langen, prismatischen Krystallen an, und diese sind *Harnstoff.* Gewöhnlich ist er etwas gelblich und enthält noch Ueberreste von Allantoïn einkrystallisirt, wovon er indessen durch Alkohol, oder selbst schon durch kaltes Wasser leicht zu trennen ist.

Die weiſse Masse endlich, in welche das Bleisuperoxyd verwandelt worden ist, besteht aus *oxalsaurem Bleioxyd.* Es ist leicht, daraus vollkommen reine Oxalsäure abzuscheiden. Man wäscht die Masse vollständig aus, vermischt sie mit Wasser und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch.

Die Producte dieser Zersetzung der Harnsäure sind also: *Allantoïn, Harnstoff, Oxalsäure* und *Kohlensäure.* Wir haben uns überzeugt, daſs sie die einzigen sind. Bei Anwendung von Mangansuperoxyd entstehen verwickeltere Verhältnisse, auf die wir später zurückkommen.

Ehe wir zur Beantwortung der Frage gehen, in wie weit diese Zersetzungsweise mit der bekannten Elementar-Zusammensetzung der Harnsäure im Einklang stehe, und wie sie daraus zu entwickeln sey, müssen wir das Verhalten und die Zusammensetzung des Allantoïns näher betrachten.

Es wäre nicht wohl möglich gewesen, die Identität des aus der Harnsäure erzeugten Allantoins mit dem in der Allantoïsflüssigkeit vorkommenden zu ahnen, wenn uns nicht glücklicherweise noch eine kleine Quantität desselben Allan-

toins zur Vergleichung zu Gebote gestanden hätte, welches als Material zu der früheren Elementaranalyse gedient hatte. Die Identität zu erkennen, wäre um so weniger möglich gewesen, da diese frühere Analyse, aus Gründen, von denen wir uns jetzt sehr wohl Rechenschaft geben können, ein unrichtiges Resultat gegeben hatte. Abgesehen von der Uebereinstimmung in den äuſseren Characteren, bekamen wir bei Wiederholung der Analyse dieses Allantoïns ganz dieselbe Zusammensetzung, die wir nun für den aus der Harnsäure gebildeten Körper erhalten hatten, und diese Berichtigung der früheren Analyse war uns um so erwünschter, da ohne dieselbe der Körper aus der Harnsäure ohne Zweifel lange Zeit als eine eigenthümliche Substanz in der Wissenschaft figurirt hätte.

Das Allantoïn bildet farblose, vollkommen klare, prismatische Krystalle, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie sind hart und ihre Flächen sehr glänzend. Wir bekamen sie von 3 Linien Länge und ½ bis 1 Linie Dicke. Es ist geschmaklos und ohne Reaction auf Lackmus. Es bedarf, nach unseren Versuchen, 160 Th. Wassers von 20° zu seiner Auflösung. In siedendem Wasser ist es ungleich viel löslicher und schieſst daraus beim Erkalten an. Indem wir auf sein chemisches Verhalten später ausführlich zurückzukommen gedenken, wollen wir hier nur noch seines Verhaltens zu Basen erwähnen. Wie schon C. G. Gmelin bemerkt hatte*), geht es mit denselben keine solche Verbindungen ein, daſs es den Namen einer Säure verdiente, was uns auch zu der Aenderung seines bisherigen Namens Veranlassung gegeben hat. Nur das Silberoxyd macht hiervon eine Ausnahme. Mit diesem bildet es eine weiſse, pulverförmige Verbindung, die entsteht, wenn man eine heiſse Auflösung von Allantoïn mit salpetersaurem Silber-

*) Gilbert's Annalen, Bd. LXIV. S. 350.

oxyd vermischt, und alsdann tropfenweise so lange Ammoniak zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Von allen verdünnten Säuren wird diese Verbindung unter Zurücklassung von Allantoïn zersetzt.

Durch die kaustischen Alkalien wird das Allantoïn bei höherer Temperatur in Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Am einfachsten ist diese Zersetzung mit Barytwasser zu beobachten. Löst man Allantoïn in siedendem Barytwasser auf, so wird Ammoniak entwickelt und ein weiſses Pulver gefällt, welches oxalsaure Baryterde ist. Bei fortgesetztem Erhitzen wird auf diese Weise alles Allantoïn zersetzt. Ganz so verhält es sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, nur daſs hier, statt der Oxalsäure, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas gebildet und entwickelt werden, und das entstandene Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt.

Die Analyse des Allantoïns gab folgende Resultate:

I. 0,768 Grm. Allantoïn lieferten 0,265 Wasser = 2,83 Proc. Wasserstoff.

0,768 Grm. Allantoïn lieferten 0,859 Kohlensäure = 30,60 Proc. Kohlenstoff.

II. 0,4905 Grm. Allantoïn lieferten 0,194 Wasser = 4,39 Proc. Wasserstoff.

0,4905 Grm. Allantoïn lieferten 0,542 Kohlensäure = 30,55 Proc. Kohlenstoff.

III. 0,461 All. aus All.-Flüssigkeit lieferten 0,163 Wasser = 3,92 Proc. Wasserstoff.

0,461 All. aus All.-Flüssigkeit lieferten 0,506 Kohlensäure = 30,35 Proc. Kohlenstoff.

Aus 22 Proben mit dem bei der Verbrennung erhaltenen Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas ging ferner hervor, daſs dabei diese Gase in dem relativen Volumverhältniſs = 1 : 2 erhalten werden. Hiernach ergibt sich für das Allantoïn folgende Zusammensetzung:

	Beobachtet.		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	30,60	30,55	30,35
Stickstoff	35,45	35,40	35,16
Wasserstoff	3,83	4,39	3,92
Sauerstoff	30,12	29,66	30,57

entsprechend der folgenden theoretischen Zusammensetzung:

		in 100 Theilen
4 At. Kohlenstoff	305,74	30,66
4 — Stickstoff	354,08	35,50
6 — Wasserstoff	37,44	3,75
8 — Sauerstoff	300,00	30,09
1 At. Allantoïn	997,26	100,00

Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $C_4 N_4 H_6 O_3$ ausgedrückt werden. Man könnte es betrachten als eine Verbindung von 4 Atomen Cyan mit 3 Atom Wasser. Um oxalsaures Ammoniak zu werden, fehlen ihm die Elemente von 3 Atomen Wasser. Bei der eben erwähnten Zersetzung durch Alkalien oder Schwefelsäure werden diese 3 Wasseratome assimilirt. Auch könnte man es betrachten als ein oxalsaures Ammoniak, welches an der Stelle des Wasseratoms ein Aequivalent Cyan enthält, $= N_2 H_6 C_2 O_3 + N_2 C_2$.

Um das Aequivalent des Allantoïns näher zu bestimmen, wurde noch die Silberoxyd-Verbindung einer Analyse unterworfen.

0,409 Allantoïn-Silberoxyd hinterlieſsen 0,166 Silber. Darnach ist das Atomgewicht = 1889,...

0,427 dito hinterlieſsen 0,173 Silber; 0,850 Grm. hinterliessen 0,348 Silber; darnach Atomgewicht = 1882. Nach der Formel $C_4 N_4 H_6 O_3$ wiegt 1 At. Allantoïn 997,189, also 2 Atome: 1994,378.

Das Allantoïn in der Silberverbindung enthält demnach:

2 Atome Allantoïn	= 1994,378
Minus 1 Atom Wasser	= 112,4
Atomgewicht des Allantoïns im Silbersalz	1882,...

100 Theile Allantoïnsilberoxyd enthalten demnach 43,44 Silberoxyd und 1 At. Wasser ist darin ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxyd.

Zur Bestätigung dieser Zusammensetzung wurden 1,287 Gr. Allantoïnsilberoxyd mit Kupferoxyd verbrannt und daraus 0,231 Gr. Wasser und 0,843 Kohlensäure erhalten.

1,000 Grm. lieferten in einer zweiten Analyse 0,660 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

Die theoretische Zusammensetzung ist hiernach:

			berechnet	gefunden	
8 At.	Kohlenstoff	611,48	18,34	18,111 —	18,249
8 —	Stickstoff	708,16	21,24	20,973 —	21,102
10 —	Wasserstoff	62,40	1,88	1,993 —	1,888
5 —	Sauerstoff	500,00	15,00	15,483 —	15,321
1 —	Silberoxyd	1451,61	43,54	43,440 —	43,440
1 —	Allantoïnsilberoxyd	3333,65	100,00	100,000 —	100,000

Nachdem die Zusammensetzung des Allantoïns festgestellt war, bot die Erklärung seiner Bildung aus der Harnsäure, so wie deren ganze Zersetzungsweise durch Bleisuperoxyd, keine Schwierigkeit mehr dar. Nimmt man an, daſs unter diesen Zersetzungsproducten der Harnstoff dasjenige sey, welches schon gebildet in der Harnsäure enthalten ist, und zieht von der Zusammensetzung:

von 1 Aeq. Harnsäure $= C_{10}\ N_8\ H_8\ O_6$ ab*)

1 Aeq. Harnstoff $= C_2\ N_4\ H_8\ O_2$

so bleiben $C_8\ N_4\ O_4$.

Dieſs aber sind die Elemente von 4 Atomen Cyan und 4 Atomen Kohlenoxyd.

Hiernach also könnte man sich die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einem aus Cyan und Kohlenoxyd

*) Wir nehmen als entschieden an, daſs diese Formel das wahre Atomgewicht der Harnsäure ausdrückt, und daſs die bis jetzt als Biurate betrachteten harnsauren Salze die neutralen sind.

zusammengesetzten Körper denken, der bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds zerstört, und in Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt wird. Von dem Bleisuperoxyd werden an die 4 At. Kohlenoxyd 2 At. Sauerstoff abgetreten, wodurch 2 At. Oxalsäure ($= 4\,C + 6\,O$) entstehen, welche mit den 2 At. Bleioxyd aus dem Superoxyd in Verbindung treten. Die 4 At. Cyan aber assimiliren sich hierbei 3 At. Wasser ($= C_4\,N_4 + H_6\,O_3$) und bilden damit 1 At. Allantoïn $= C_4\,N_4\,H_6\,O_3$. Die wirkliche Existenz eines solchen Cyan-Kohlenoxyds gewinnt durch die Vergleichung mit dem Chlorkohlenoxyd (Phosgen) an Wahrscheinlichkeit. Es würde in der That eine diesem analoge Zusammensetzung haben, nur daſs darin das Chlor durch $\frac{1}{2}$ Aequivalent Cyan vertreten wäre. Einige Versuche, die wir zur Bildung und Isolirung dieses hypothetischen Cyankohlenoxyds anstellten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Was die bei dieser Zersetzung, hauptsächlich bei der ersten Einwirkung, stattfindende Entwicklung von Kohlensäure betrifft, so ist sie offenbar nur ein secundäres Product, und entsteht aus der Einwirkung des Bleisuperoxyds auf das oxalsaure Bleioxyd, und Zersetzung des sich bildenden kohlensauren Bleioxyds durch die noch überschüssig vorhandene Harnsäure.

Wenn auch für jetzt noch kein deutlicher Zusammenhang zwischen Allantoïn Bildung aus Harnsäure und dem Vorkommen des Allantoïns in der mit den Harnorganen des Fötus in Verbindung stehenden Allantoïs eingesehen werden kann, so ist ein solcher doch zu ahnen, so wie wir auch vermuthen dürfen, daſs die bei krankhaftem Zustande der Harnwerkzeuge bisweilen stattfindende Oxalsäure-Bildung (in den Concretionen aus oxalsaurer Kalkerde) aus einer ähnlichen Zersetzungsweise der Harnsäure zu erklären seyn werde.

Von den Producten, welche in dem so eben beschriebenen Zersetzungsproceſs hervorgehen, der *Oxalsäure*, dem *Allantoïn*

und *Harnstoff*, sind, wie sich mit Gewiſsheit nachweisen läſst, die beiden ersteren nicht fertig gebildet in der Harnsäure vorhanden. Was die Präexistenz des Harnstoffs in der Harnsäure betrifft, so glauben wir, daſs die Versuche, die wir zu beschreiben haben, als neue und gegründete Belege für diese Meinung dienen können.

Man kann sich also die Harnsäure als eine dem salpetersauren und oxalsauren Harnstoff ähnliche, obwohl innigere, Verbindung denken, in welcher eine bis jetzt noch nicht dargestellte, wahrscheinlich nicht darstellbare Säure enthalten ist, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_8 N_4 O_4$ oder durch $Cy_4 + C_4 O_4$ auszudrücken wäre.

Die Abscheidung des Harnstoffs wurde in dem Zersezzungs- und Oxydationsprozeſs durch Bleisuperoxyd offenbar bedingt durch die neue Form, welche die eigenthümliche Säure, die wir uns in der Harnsäure vorhanden denken, beim Hinzutreten von 2 Atomen Sauerstoff annahm, allein man sieht leicht ein, daſs, welches auch diese neue Form seyn mochte, die Gegenwart des Bleioxyds und Bleihyperoxyds nicht ohne Einfluſs auf die weitere Zersetzung derselben seyn konnte, es war im Gegentheil mit Gewiſsheit zu vermuthen, daſs diese starke Basis wesentlichen Antheil hatte an der Bildung der Kleesäure.

Lassen wir zu 1 Atom Harnsäure 3 Atome Wasser und 2 Atome Sauerstoff treten und abstrahiren wir gänzlich von der Wirkung, die so eben dem Bleioxyd zugeschrieben wurde, so haben wir es stets, den Elementen nach, mit den genannten drei Verbindungen zu thun.

Harnstoff	C_2	N_4	H_8	O_2		1 At. Harnsäure	C_{10}	N_8	H_8	O_6
Kleesäure	C_4			O_6	=	3 — Wasser			H_6	O_3
Allantoïn	C_4	N_4	H_6	O_3		2 — Sauerstoff				O_2
	C_{10}	N_8	H_{14}	O_{11}	=		C_{10}	N_8	H_{14}	O_{11}

In dieser Voraussetzung sind unter andern zwei Fälle von Verbindungen möglich, es wird Harnstoff frei und eine Verbindung gebildet

von Kleesäure	$C_4 \quad O_6$
mit Allantoïn	$C_4\ N_4\ H_6\ O_3$
	$C_8\ N_4\ H_6\ O_9$

oder es wird Allantoïn frei und es bildet sich eine Verbindung

von Kleesäure	$C_4 \quad O_6$
mit Harnstoff	$C_2\ N_4\ H_8\ O_2$
	$C_6\ N_4\ H_8\ O_8$

Diese beiden Fälle sind der Schlüssel zu der bis jetzt durchaus räthselhaft gewesenen Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure, es entstehen hierbei entweder nur eine oder zwei Verbindungen; die eine enthält die Elemente von zwei Atomen Kleesäure mit 1 Atom Harnstoff, die andere die Elemente von zwei Atomen Kleesäure 1 Atom Allantoïn $C_4\ N_4\ H_6\ O_3$ und 1 At. Wasser. Wie sich aus dem Verhalten dieser Körper ergeben wird, so ist in keinem von diesen Körpern, Kleesäure, Allantoïn oder Harnstoff vorhanden, sondern ihre Elemente haben sich in einer neuen ganz eigenthümlichen Form mit einander vereinigt, so daſs sie sich wohl in manchen Fällen zu zwei von diesen Producten gestalten, *ohne* daſs sich aber nur mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Rückschluſs auf ihre Präexistenz begründen lieſse. Wir nennen den einen Körper, der die Elemente von Oxalsäure und Harnstoff enthält, *Oxalursäure*, den andern, in dem die Elemente von Allantoïn und Oxalsäure vorhanden sind, *Alloxan*.

Verhalten der Harnsäure gegen Salpetersäure.

In der folgenden Untersuchung haben wir den begränzten Zweck die Veränderungen auszumitteln, welche die Harnsäure erfährt, wenn sie mit Salpetersäure zusammengebracht wird;

sie umfaſst demnach die Entwicklung der Zersetzungserscheinungen und der Producte, welche dabei auftreten.

Ein näheres Studium der Natur und des Verhaltens dieser Producte muſs einer neuen Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Producte, welche bei der Zersetzung der Harnsäure vermittelst Salpetersäure entstehen, wechseln mit der Temperatur und der Concentration der Säure. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure sind sie sehr mannigfaltig, bei einem gewissen Grad der Concentration derselben erzeugt sich nur ein einziges krystallinisches Product.

Allgemeine Zersetzungserscheinungen der Harnsäure mit Salpetersäure.

Trägt man in erwärmte sehr verdünnte Salpetersäure trockne Harnsäure ein, so entsteht bald ein lebhaftes Aufbrausen, es entwickelt sich ein farbloses Gas, welchem nur Spuren von Stickstoffoxydgas beigemischt sind, das farblose Gas besteht aus *gleichen Raumtheilen* Stickgas und Kohlensäure. Wird der Zusatz der Harnsäure so lange fortgesetzt, bis die Säure nicht mehr darauf wirkt, so erhält man eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, in welcher man bei gelindem Abdampfen, ein schwaches stellenweises Aufbrausen bemerkt; bei diesem Abdampfen nimmt sie nach und nach eine zwiebelrothe Farbe an und läſst man sie bei diesem Zeitpunkte erkalten, so setzen sich harte durchsichtige Krystalle ab, welche im kalten Wasser sehr schwer löslich sind. Wird nach Absonderung dieser Krystalle mit dem Abdampfen fortgefahren, so nimmt die Röthung in der Flüssigkeit zu, ihre saure Reaction nahm bis zur Bildung der oben erwähnten Krystalle ab, sie nimmt jetzt ebenfalls wieder zu, bis man zuletzt einen Syrup bekommt, aus dem sich Krystalle von salpetersaurem und kleesaurem Ammoniak und salpetersaurem Harnstoff absetzen.

Das Verhalten des freien Ammoniaks zu dieser Auflösung ist vor allem merkwürdig; die erste Kenntniſs desselben verdankt man den ausgezeichneten Forschungen des Herrn Dr. Prout in London.

Wird derselben sogleich nachher, nachdem die Auflösung der Harnsäure vollendet und erkaltet ist, Ammoniak im Ueberschuſs zugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit farblos, nach dem Erkalten setzt sie dann oft gelatinöse Flocken oder auch gelbliche oder röthliche concentrisch gruppirte Nadeln ab; wenn sie noch heiſs neutralisirt wird, so nimmt sie eine purpurrothe Farbe an, die nach einiger Zeit wieder verschwindet. Wird sie erst dann mit Ammoniak versetzt, nachdem sie beim Abdampfen zwiebelfarbig geworden ist, so entsteht eine tief purpurrothe Flüssigkeit; ist die Flüssigkeit genau neutral, oder enthält sie nur einen schwachen Ueberschuſs an Ammoniak, so setzt sie cantharidengrüne, glänzende farrenkrautartig gruppirte Krystalle der von Prout entdeckten und von ihm purpursaures Ammoniak genannten Verbindung ab. Meistens ist diesem Körper ein röthlichgelbes Pulver beigemischt; hat man einen Ueberschuſs von Ammoniak genommen, und ist die Flüssigkeit sehr heiſs, so verschwindet die rothe Farbe wieder, man erhält keine grüne Krystalle, sondern es scheidet sich nach dem Erkalten entweder ein fleischrothes Pulver oder ein eben so gefärbter körniger Niederschlag ab.

Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, die man mit Ammoniak neutralisirt hat, wird beim Abdampfen wieder sauer, man bemerkt bei diesem Zeitpunkt eine Gasentwickelung in der Flüssigkeit, welche von der Entbindung reiner Kohlensäure herrührt; bis zu einiger Concentration abgedampft und erkaltet, erhält man unter allen Umständen ein in concentrisch gruppirten gelben Nadeln krystallisirtes Ammoniaksalz. Dieses Salz ist *oxalursaures* Ammoniak.

Trägt man in der Kälte in Salpetersäure von 1,425 spec. Gewicht, trockne Harnsäure, so entsteht nach einiger Zeit ein starkes Aufbrausen, man beobachtet wie bei der verdünnten Salpetersäure eine starke Entwickelung von Kohlensäure, man bemerkt ferner salpetrige Säure und wenn alles Aufbrausen nachgelassen hat, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von kleinen durchsichtigen Krystallen. Die Mutterlauge, mit der sie umgeben sind, enthält Ammoniak. Beim gelinden Erhitzen entsteht unter Aufbrausen eine Entwickelung von reinem Stickgas. Ausser Ammoniak und den erwähnten Krystallen bleibt kein anderes Product in dieser Masse zurück. Die Krystalle bestehen gänzlich aus *Alloxan*.

Nimmt man zu diesem Versuche einen grofsen Ueberschufs von Salpetersäure und kocht die Krystalle damit, so bilden sich nach dem Erkalten lange, schmale, prismatische oder schuppige Krystalle, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Kleesäure haben.

Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht entsteht ebenfalls Alloxan, allein ein Theil der Harnsäure erleidet eine andere Art von Zerlegung, zusammengeballte Stückchen derselben werden braun oder schwarz, wie verkohlt, und diese färbende Substanz, die sich hierbei erzeugt, läfst sich nur mit Schwierigkeit wieder den Krystallen entziehen.

Das sog. purpursaure Ammoniak löst sich mit prächtig rother Farbe im Wasser, bei Zusatz von Kali wird die Auflösung veilchenblau, beim Kochen farblos unter Ammoniakentbindung. Säuren fällen aus dieser alkalischen Flüssigkeit weifse oder gelblichweifse glänzende Schuppen, bekannt unter dem Namen *Purpursäure*.

Die Purpursäure löst sich bei Abschlufs der Luft ohne Farbe in ätzendem Ammoniak auf, beim Zutritt des Sauer-

stoffs wird die Flüssigkeit purpurroth und beim Verdampfen setzen sich wieder goldgrün glänzende Krystalle ab.

Die Entwickelung und Erläuterung der so eben beschriebenen Erscheinungen umfaſst die Aufgabe, die zu lösen wir uns vorgesetzt haben.

Alloxan.

Zur Darstellung dieses Körpers bereitet man sich durch Mischung der stärksten rauchenden Salpetersäure mit gewöhnlicher, eine Säure von 1,45 bis 1,5 spec. Gewicht, man bringt sie in eine flache Porzellanschaale und trägt nach und nach in kleinen Portionen das halbe Gewicht der Säure an trockner reiner Harnsäure hinein, die man aufs sorgfältigste mit der Säure mischt. Nach jedesmaligem Zusatz wartet man das Aufbrausen ab, und läſst die Flüssigkeit erkalten, ehe neue Harnsäure hineingebracht wird.

Auf diese Weise erhält man nach dem völligen Erkalten einen beinahe festen, weiſsen Brei von glänzenden, durchsichtigen Krystallen.

Man bringt diesen Krystallbrei auf einen porösen Ziegelstein, oder selbst auch auf zusammengelegtes Papier, wo er nach 24 Stunden ein vollkommen trocknes weiſses Pulver darstellt, welches man durch mehrmalige Krystallisation vollkommen reinigt. Zu diesem Zweck übergieſst man die Krystalle in einer Porzellanschaale mit ihrem gleichen Gewichte Wasser und erhitzt sie damit bis zur völligen Auflösung, nach der Filtration läſst man die Flüssigkeit an einem warmen Orte stehen, wo sich nach und nach farblose, durchsichtige, diamantglänzende Krystalle von bedeutendem Volumen absetzen.

Das Alloxan krystallisirt aus Wasser in zweierlei Formen, beim Abkühlen einer warm gesättigten Auflösung sind die Krystalle sehr voluminös und leicht verwitternd, sie enthalten in diesem Fall eine groſse Menge Krystallwasser; diejenigen

Krystalle, die sich in einer warmen Auflösung bilden, sind stets wasserfrei und verwittern nicht. Es ist bei der Darstellung dieses Körpers, der gröſseren Reinheit wegen, bei der ersten Krystallisation ein Vortheil ihn in seinem wasserfreien Zustande zu erhalten.

Das Krystallisationssystem des wasserhaltigen Alloxans ist trimetrisch (zwei- und zweigliedrig), nach Art des Schwerspaths, mit einem Rhombenoctäeder zur Grundform. Die Krystalle zeigen, namentlich nach längerer Aufbewahrung, einen starken Perlmutterglanz, und können leicht in zollgroſsen Dimensionen erhalten werden.

Das wasserfreie Alloxan krystallisirt nach Art des Augits dihemoëdrisch (zwei und eingliedrig), seine Grundform ist ein schiefes und geschobenes mehrseitiges Prisma, die Krystalle erscheinen als an den Enden abgestumpfte Rhomboïdal-Octaëder.*) Sie sind glasglänzend, durchsichtig und können bei weitem nicht so groſs erhalten werden, wie die wasserhaltige Verbindung.

Das Alloxan ist sehr löslich im Wasser, die Auflösung ertheilt der Haut nach einiger Zeit eine Purpurfarbe und einen eigenthümlichen eckelhaften Geruch; sie röthet Lacmuspapier, welche Eigenschaft beim Zusammenbringen mit Basen verschwindet, aber in diesem Falle bilden sich keine Salze. Kohlensaurer Kalk und Baryt werden davon nicht zersetzt, Bleioxyd mit der Auflösung gekocht, erleidet keine Veränderung; in dem Sinn, den wir mit den Eigenschaften einer Säure verbinden, ist das Alloxan keine Säure.

Wird eine Auflösung von Alloxan mit Baryt- oder Kalkwasser vermischt, so bleibt sie bei Ueberschuſs des erstern klar und farblos, nach einigen Stunden setzen sich aber daraus glänzend weiſse Krystalle ab, die sich in warmem Wasser lösen und wieder daraus krystallisirt erhalten werden können; bei

*) Nach Bestimmungen des Hrn. Hofr. Hausmann.

einem Ueberschuſs von Baryt- oder Kalkwasser entsteht sogleich ein weiſser krystallinischer Niederschlag, der sich in einer gröſseren Quantität Wasser vollkommen auflöst.

Mit Eisenoxydulsalzen vermischt, bewirkt das Alloxan anfänglich keine Fällung, aber die Mischung färbt sich tief indigblau. Nach diesem Verhalten kann man an der Identität des Alloxans mit der von Brugnatelli unter dem Namen *erythrische Säure* beschriebenen Substanz keinen Zweifel hegen. Die Darstellung dieser Materie war gewissermaſsen verloren gegangen, keinem Chemiker gelang sie nach ihm, weil er vergessen hatte, den Concentrationsgrad seiner Säure zu bemerken. Eine mehr oder weniger concentrirte Säure hat zwar auf die Bildung selbst keinen nachtheiligen Einfluſs, allein ihre Abscheidung wird bei einer verdünnten unmöglich gemacht durch gleichzeitige Erzeugung anderer Produkte, deren Scheidung von einander nicht gelingt. Der Name erythrische Säure gibt eine falsche Vorstellung von der Natur dieser Substanz, dieſs ist der Grund gewesen, ihn durch einen passenderen zu ersetzen.

Von vorn herein lieſs sich vermuthen, daſs Produkte, welche sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure erzeugen, auf zweierlei Weise entstehen können, sie sind entweder lediglich durch die Hinzutretung von Sauerstoff aus der Salpetersäure gebildet, in der Art, daſs der Stickstoff der Salpetersäure oder eine niedere Oxydationsstufe desselben keinen Antheil daran nimmt, oder in die neuen Produkte gehen als Bestandtheile, Oxydationsstufen des Stickstoffs über. Dieſs lieſs sich namentlich bei dem Alloxan vermuthen, allein directe Versuche widersprechen auf das bestimmteste dieser Voraussetzung.

Alloxan mit concentrirter Schwefelsäure und metallischem Kupfer erwärmt, entwickelt keine Spur Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure, und einen zuverlässigen Beweis finden wir in einer

eigenthümlichen Zersetzung, die es bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd erleidet.

Bei gelinder Erwärmung einer Auflösung von Alloxan mit Bleisuperoxyd entwickelt sich reine Kohlensäure, nach Beendigung der Zersetzung hat man einen weiſsen Brei von kohlensaurem Bleioxyd, dem nur unbedeutende Spuren von Kleesäure beigemischt sind, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Spur von Blei, sondern liefert nach dem Abdampfen krystallisirten Harnstoff, dem eine kaum wägbare Spur eines weiſsen Pulvers beigemischt zu seyn pflegt, welches jedenfalls nichts Wesentliches, sondern etwas Zufälliges ist.

Bei der Zerlegung des Alloxans mit Bleisuperoxyd sind hiernach die Hauptprodukte Kohlensäure und Harnstoff.

Wir haben die Zusammensetzung des Alloxans auf dem gewöhnlichen Wege ausgemittelt. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte es in 3 Versuchen Stickstoff und Kohlensäure im Verhältniſs wie 1 : 4; um über den Stickstoffgehalt die vollkommenste Gewiſsheit zu haben, controlirten wir die qualitative Analyse des durch die Verbrennung erhaltenen Gasgemenges, durch die directe Bestimmung des Harnstoffs, in dem, wie wir oben erwähnten, aller in der Materie enthaltene Stickstoff zurückbleibt, wenn man das Alloxan mit Bleisuperoxyd zerlegt.

Von 1,523 Grm. Alloxan erhielten wir 0,585 reinen Harnstoff, 100 Theile liefern mithin 38,41 Harnstoff und enthalten hiernach 17,96 Stickstoff.

I. 0,6535 Alloxan (durchsichtige, wasserfreie Krystalle) lieferten 0,151 Wasser und 0,717 Kohlensäure.

II. 0,611 desselben Alloxans gaben 0,674 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

III. 0,650 getrocknetes Alloxan (von den wasserhaltigen Krystallen) gaben 0,733 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

IV. 0,6455 desselben Alloxans lieferten 0,150 Wasser und 0,711 Kohlensäure.

V. 0,720 desselben Alloxans lieferten 0,166 Wasser und 0,799 Kohlensäure.

Dieſs gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.a	V.b
Kohlenstoff	30,38	30,18	30,636	30,415	30,439
Stickstoff	17,96	17,96	17,960	17,960	17,960
Wasserstoff	2,57	2,48	2,636	2,560	2,550
Sauerstoff	49,09	49,38	48,768	49,065	49,051
	100,00	100,00	100,000	100,000	100,000

Die theoretische Zusammensetzung dieses Körpers ist hiernach:

			in 100
8	At. Kohlenstoff	611,480	30,34
4	— Stickstoff	354,080	17,55
8	— Wasserstoff	49,918	2,47
10	— Sauerstoff	1000,000	49,64
		2015,478	100,00

Die wasserhaltigen Krystalle des Alloxans zeigen beim gelinden Erwärmen dieselbe Erscheinung, wie das schwefelsaure Zinkoxyd. Sie verwandlen sich unter Abscheidung des Wassers in Afterkrystalle, bestehend aus einem Aggregat von Krystallen des wasserfreien Alloxans.

An einem warmen Ort oder unter der Luftpumpe verwittern sie sehr leicht, die Krystalle werden undurchsichtig und weiſs, ohne zu Pulver zu zerfallen.

3,236 verloren bei 100° 0,840 Wasser = 25,9 p. c.

2,00 — über Schwefelsäure im luftleeren Raum 0,54 = 27 p. c.

1,25 Grm. verloren beim Erwärmen im luftleeren Raum 0,340 = 27,2 p. c.

10 Grm. verloren beim Erwärmen im luftleeren Raum 2,600 Wasser = 26 p. c.

Hieraus geht hervor, daſs das wasserhaltige Alloxan besteht aus:

1 At. Alloxan	2015,478	74,95
6 — Wasser	674,880	25,05
	2690,358	100,00

Beim Erwärmen röthen sich die Krystalle des Alloxans schwach, selbst schon bei 100°, dieſs scheint eine Veränderung in dem Körper anzudeuten, obwohl sich dieſs in der Analyse nicht zu erkennen gibt, wiewohl es vielleicht den gröſseren Gewichtsverlust erklärt, der sich in zwei Wasserbestimmungen ergeben hat. Enthielte es 7 Atome Wasser, so würde ma 28 p. c. erhalten haben.

Die Erzeugung des Alloxans aus der Harnsäure erklärt sich, wie wir glauben, auf eine höchst einfache Weise. Ziehen wir die Bestandtheile eines At. Wasser von seiner Formel ab, so haben wir C_8 N_4 H_6 O_9. Dieſs sind, wie wir bemerkten, die Elemente von zwei Atomen Kleesäure 2 C_2 O_3 und 1 Atom Allantoïn C_4 N_4 H_6 O_3. Zu einem Atom Harnsäure sind 2 Atome Sauerstoff aus der Salpetersäure getreten, auf der einen Seite ist Harnstoff, auf der andern die Säure C_8 N_4 O_4 frei geworden,

diese Säure	C_8	N_4		O_4
2 At. Sauerstoff				O_2
4 — Wasser			H_8	O_4
bilden Alloxan	C_8	N_4	H_8	O_{10}

die Salpetersäure ist in salpetrige Säure N_2 O_3 übergegangen. Harnstoff und salpetrige Säure zerlegen sich, dieſs ist eine Erfahrung, die man schon längst gemacht hat, augenblicklich in salpetrigsaures Ammoniak, und in freie Cyansäure, das salpetrigsaure Ammoniak zerfällt bei schwacher Erwärmung in Wasser und reines Stickgas, die Cyansäure zerlegt sich mit den Bestandtheilen des Wassers in Ammoniak und in Kohlensäure. Das salpetrigsaure Ammoniak liefert 2 Aeq. Stickgas, die Cyansäure 2 Aeq. Kohlensäuregas, von diesen

beiden Gasen müssen sich gleiche Volumina entwickeln, es muſs in der Auflösung noch eine gewisse Menge Ammoniak, nemlich diejenige Portion, die sich durch die Zersetzung der Cyansäure gebildet hat, zurückbleiben. Alle Erscheinungen bei dieser Zersetzung beweisen auf eine unwidersprechliche Weise die Richtigkeit dieser Entwickelung. Wir glauben, daſs sie mit gleicher Kraft die Wahrheit der Voraussetzung der Präexistenz des Harnstoffs in der Harnsäure darthun, eben weil die Entwickelung des reinen Stickstoffs und der Kohlensäure in dem bestimmten Volumenverhältniſs und das Zurückbleiben von Ammoniak in der Auflösung sonst auf keine andere Weise erklärt werden können.

Wenn bei dieser Zersetzung die Salpetersäure in groſsem Ueberschuſs verwendet wird, so wird gleichzeitig mit der Zerlegung des salpetrigsauren Ammoniaks in Stickgas und Wasser, eine andere Portion zerlegt in salpetrige Säure, die in dunkelrothen Blasen sich entwickelt und in Ammoniak, welches sich mit der Salpetersäure verbindet.

Alloxantin.

Wir haben erwähnt, daſs die Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure unter ähnlichen Erscheinungen vor sich geht, wie bei Anwendung von concentrirter Säure, daſs aber die Auflösung nach gelindem Abdampfen einen krystallisirten Körper in harten, durchsichtigen, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Krystallen absetzt. Wir nennen ihn *Alloxantin.*

Das Alloxantin ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem reichlicher, obwohl sehr langsam löslich, und daraus fast vollständig krystallisirend, es röthet deutlich, selbst nachdem es 5 bis 6mal umkrystallisirt ist, die blauen Pflanzenfarben, es gehen ihm aber nichts destoweniger alle Eigenschaften der Säuren ab, indem es mit den Basen nicht zusammengebracht werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Eine Auflösung des Alloxantins mit Barytwasser vermischt giebt einen dicken, schön veilchenblauen Niederschlag, welcher beim Kochen weiſs wird und wieder verschwindet; bei einem Ueberschuſs von Baryt entsteht ein bleibender weisser Niederschlag. Einen andern ebenso ausgezeichneten Character bietet sein Verhalten zum salpetersauren Silberoxyd dar: es entsteht nemlich, wenn man es damit zusammen bringt, sogleich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber, ohne daſs neben demselben etwas anderes gefällt oder ein Gas entwickelt wird; versetzt man die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Barytwasser, so entsteht ein weiſser Niederschlag. Uebereinstimmend mit dieser Reaction auf das Silbersalz ist sein Verhalten zur selenigen Säure, welche mit einer warmen Auflösung von Alloxantin sogleich einen rothen Niederschlag von reduzirtem Selen giebt.

Das Alloxantin röthet sich an ammoniakgashaltiger Luft, die Krystalle werden undurchsichtig, bei 100° erleiden sie keinen Gewichtsverlust, in einer höheren Temperatur bemerkt man das Entweichen von Wasser. Zur Analyse verwendete man Alloxantin, welches aus der salpetersauren Auflösung der Harnsäure dargestellt worden war. Das in der ersten Analyse war einmal, in der zweiten und dritten zwei und dreimal durch Auflösung in Wasser umkrystallisirt. Durch die Verbrennung dieses Körpers mit Kupferoxyd erhielten wir Stickgas und Kohlensäure im Volumen-Verhältniſs wie 1 : 4. *)

I.	0,506	Grm. Alloxant. lief.	0,142	Wasser u.	0,565	Kohlensäure.
II.	0,7975	— — —	0,230	— —	0,872	— —
III.	0,819	— — —	0,234	— —	0,904	— —
IV.	0,812	— — —	0,228	— —	0,893	— —

Diese Analysen geben in 100 Theilen folgendes Verhältniſs:

*) Auf 8 Atome Kohlenstoff enthält es mithin 4 Atome Stickstoff

	I.	II.	III.	IV. a)
Kohlenstoff	30,858	30,339	30,46	30,41
Stickstoff	17,669	17,669	17,66	17,66
Wasserstoff	3,111	3,200	3,18	3,10
Sauerstoff	48,362	48,798	48,70	48,83
	100,000	100,000	100,00	100,00

Entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung

8 At.	Kohlenstoff	611,48	30,16
4 —	Stickstoff	354,08	17,46
10 —	Wasserstoff	62,39	3,06
10 —	Sauerstoff	1000,00	49,32
		2027,95	100,00

Bei der Entstehung des Alloxantins aus Harnsäure und verdünnter Salpetersäure ist nur 1 At. Sauerstoff, anstatt zwei Atomen, zu den Elementen der Säure C_8 N_2 O_4 getreten, welche mit Harnstoff verbunden die Harnsäure constituirt, es entstand neben demselben sogenannte Untersalpetersäure N_2 O_4, welche in Berührung mit Wasser sich in salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegt, so dafs in Beziehung auf die Erzeugung von Stickgas und Kohlensäuregas durchaus die nemliche Zersetzung in der Flüssigkeit vor sich geht, die wir bei der Bildung des Alloxans auseinandergesetzt haben, mit dem einzigen Unterschied jedoch, dafs bei dem letzteren salpetrige Säure und Harnstoff in gleichen Atomen zusammen kommen, so dafs sie sich gerade auf gegenseitig zersetzen, in der Art, dafs kein Harnstoff zurückbleibt. Bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure wird Untersalpetersäure gebildet, weil die Salpetersäure nur 1 At. Sauerstoff abgiebt, und demzufolge mufs in der Flüssigkeit eine gewisse Quantität unzerlegter Harnstoff zurückbleiben. Man kann sich von dessen Vorhandenseyn leicht überzeugen, wenn man die Flüssigkeit zu einem schwachen Syrup abdampft, und nun mit

Salpetersäure vermischt, worauf sich eine Menge Krystalle von salpetersaurem Harnstoff daraus absetzen.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Alloxans mit der des Alloxantins, so finden wir eine auſserordentliche Aehnlichkeit; beide enthalten, bis auf den Wasserstoff, einerlei Mengen der nemlichen Bestandtheile, der Unterschied in dem Wasserstoffgehalt beträgt 1 Aequivalent, was das Alloxan weniger enthält als das Alloxantin. Die ganze Bildungsweise beider Körper machte es höchst wahrscheinlich, daſs diese Beziehung noch weiter geht.

Wir haben in der That gefunden, daſs man das Alloxan in Alloxantin und umgekehrt das letztere in das erstere mit gröſster Leichtigkeit verwandeln kann, wenn man das Alloxan mit reduzirenden Materien, oder das Alloxantin mit oxydirenden zusammenbringt.

Leitet man z. B. durch eine mäſsig concentrirte Auflösung von Alloxan Schwefelwasserstoffgas, so wird die Flüssigkeit sogleich durch einen gelben Niederschlag getrübt, welcher reiner Schwefel ist, der sich nach einiger Zeit in dicken Massen ansammelt, bald darauf setzt sich ein weiſser Körper als ein krystallinisches Pulver ab, und wenn die Alloxanauflösung einigermaſsen concentrirt ist, so gerinnt sie nach mehrstündigem Stehen zu einem dicken Brei von diesen Krystallen.

Bringt man diesen Niederschlag, nach einigem Auswaschen, in siedendes Wasser, so löst er sich bis auf den Schwefel auf, und nach dem Filtriren setzt sich daraus eine reichliche Krystallisation von Alloxantin in weiſsen, durchsichtigen, sehr reinen Krystallen ab. Wir haben uns nicht allein durch das bekannte Verhalten von der Identität dieses mit dem aus Harnsäure direct erhaltenen Alloxantins überzeugt, sondern auch jeden Zweifel durch die Analyse desselben zu heben gesucht, die unter den vorstehenden mit a)

bezeichnete Analyse war mit dem aus Alloxan gebildeten angestellt.

Man erhält ferner dieselbe Substanz, wenn man eine Auflösung von Alloxan mit etwas Salzsäure versetzt und metallisches Zink hineinlegt. Nach einigen Stunden setzt sich eine reichliche Menge Alloxantin in krystallinischen Rinden ab, welche einmal umkrystallisirt, keine Spur von Zinkoxyd enthalten.

Ebenso fällt Zinnchlorür aus einer Auflösung von Alloxan augenblicklich einen Niederschlag von Alloxantin.

Wenn man auf der andern Seite Alloxantin in kochendem Wasser löst und zu dieser Auflösung einige Tropfen Salpetersäure bringt, so beobachtet man ein gelindes Aufbrausen und Entwickelung von Zersetzungsproducten der Salpetersäure, nach dem Abdampfen bis zur schwachen Syrupconsistenz erstarrt das ganze zu einer weiſsen krystallinischen Masse, die nach dem Wiederauflösen in Wasser beim Verdampfen an der Luft sehr regelmäſsige und durchsichtige farblose Krystalle von Alloxan liefert. Auch bei diesem zeigt das Verhalten und die 4te und 5te von den Analysen, die wir angeführt haben, die völlige Identität mit dem direct aus der Harnsäure erhaltenen.

Neben Alloxan wird hiebei aus dem Alloxantin kein anderes Product gebildet, in der Flüssigkeit bemerkt man kein Ammoniak, kurz keine andere fremde Materie.

Bei diesem Uebergang des Alloxantins in Alloxan beobachtet man eine Reaction, auf die wir vorläufig aufmerksam machen wollen, weil sie den Schlüssel zur Erklärung der Bildung eines der merkwürdigsten der Harnsäureproducten liefert.

Versetzt man nemlich eine heiſse Alloxantinlösung mit Ammoniak, so wird die Flüssigkeit purpurroth, allein die

Farbe verschwindet wieder beim Erhitzen oder einige Zeit nach dem Erkalten.

Wenn Alloxan mit Ammoniak versetzt wird, so wird kaum eine bemerkbare Röthung hervorgebracht.

Wenn bei der Ueberführung des Alloxantins in Alloxan der Zusatz der Salpetersäure tropfenweise nach und nach geschieht, so bemerkt man, wenn ein Theil davon von Zeit zu Zeit mit Ammoniak gesättigt und gelinde erwärmt wird, daſs diese Flüssigkeit sich immer dunkler roth färbt, so daſs sie, nachdem eine gewisse Quantität Salpetersäure verbraucht worden war, nach dem Zusatz von Ammoniak ganz undurchsichtig purpurroth wird, welche Eigenschaft die nemliche Flüssigkeit aber nicht mehr zeigt, wenn der Zusatz der Salpetersäure eine gewisse Grenze erreicht hat.

Wir haben erwähnt, daſs die Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, wenn man sie unmittelbar, nachdem sie vollendet ist, mit Ammoniak versetzt, entweder keine Röthung hervorbringt oder eine Purpurfarbe, welche von selbst wieder verschwindet, daſs aber die nemliche Auflösung einige Minuten gekocht oder gelinde erwärmt, alsdann erst mit Ammoniak eine tief purpurrothe Flüssigkeit bildet, aus der sich reichlich die schönen cantharidengrün glänzenden Krystalle von Prout's purpursaurem Ammoniak absetzen, über einen gewissen Punct hinaus erwärmt, erhält man sie aber nicht mehr, die Flüssigkeit verliert selbst die Fähigkeit mit Ammoniak sich purpurroth zu färben. Diese Erscheinung rührt, wie man leicht sieht, von einerlei Ursache her; die Auflösung des Alloxantins gibt bei einem gewissen Zusatz von Salpetersäure und Ammoniak die nemlichen grünen Krystalle in reichlicher Menge, ihre Bildung bleibt aber aus, wenn durch vermehrten Zusatz von Salpetersäure alles Alloxantin in Alloxan übergegangen ist.

Eine Alloxantinlösung färbt, wie wir erwähnten, eine Silberauflösung schwarz, der Niederschlag ist metallisches Silber, was den Sauerstoff, mit dem es verbunden war, an das Alloxantin abgab, indem es in Alloxan übergieng.

Bei den verschiedenen Krystallisationen des Alloxantins, namentlich desjenigen, welches aus der Harnsäurelösung in verdünnter Salpetersäure erhalten wird, behält man zuletzt eine Mutterlauge übrig, in welcher eine in langen, der Kleesäure sehr ähnlichen Nadeln krystallisirende Säure enthalten ist, die wir später näher beschreiben wollen.

Thionursäure.

Wenn man eine kalte gesättigte Auflösung von Alloxan in Wasser mit schwefliger Säure vermischt, so verliert diese nach einigen Augenblicken ihren Geruch, setzt man einen kleinen Ueberschuſs zu und dampft im Wasserbade ab, so krystallisirt aus der concentrirten Flüssigkeit ein neuer Körper in ausgezeichnet groſsen durchsichtigen Tafeln, welche an der Luft verwittern. Wir kommen nachher darauf zurück.

Wird die Mischung von Alloxan mit schwefliger Säure, ohne sie vorher abzudampfen und zu erhitzen, mit Ammoniak übersättigt und kurze Zeit im Sieden erhalten, so krystallisirt beim Erkalten, ein Körper in glänzenden 4seitigen Tafeln in groſser Menge heraus; eine concentrirte Auflösung erstarrt zu einer blättrigen Masse. Man erhält diesen Körper am besten und in gröſster Menge, wenn schwefligsaures Ammoniak mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak zuerst gemischt, alsdann Alloxanlösung hinzugefügt, das Ganze langsam zum Sieden erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde darin erhalten wird. Dieser Körper ist eine Verbindung von Ammoniak mit einer neuen Säure von sehr merkwürdigen Eigenschaften. Getrocknet stellt dieses Salz eine höchst perlmutterglänzende Masse von dünnen Krystall-Schuppen dar, die sich

im Wasser umkrystallisiren und wieder erhalten lassen, ohne daſs man eine andere Veränderung bemerkt, als daſs sie rosenroth werden. Bei 100° verliert dieses Salz Wasser und nimmt eine reine rosenrothe Farbe an.

Die Säure dieses Salzes, welche wir *Thionursäure* nennen wollen, enthält Schwefelsäure, allein in einer ganz eigenthümlichen Art von Verbindung; sie kann durch keines der bekannten Reagentien nachgewiesen werden, Barytsalze werden z. B. von dem erwähnten Ammoniaksalz zwar in dicken, durchsichtig gelatinösen Flocken gefällt, welche sich aber in Salzsäure vollkommen klar wieder auflösen; dasselbe Verhalten zeigt sie mit Bleisalzen.

Wird eine Auflösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure vermischt, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Veränderung, wird diese Mischung aber zum Sieden erhitzt, so sieht man sie plötzlich trüb werden und in einigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem blendend weiſsen krystallinischen Brei, der aus unendlich feinen atlasglänzenden Nadeln besteht. Dieser Niederschlag ist frei von Schwefelsäure und ist wieder ein neuer Körper, den wir *Uramil* nennen wollen. In der von diesem Niederschlag ablaufenden Flüssigkeit kann nun freie Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise leicht nachgewiesen werden.

0,804 Grm. krystallis. Ammoniaksalz verl. 0,055 Wasser	= 6 p.c.
1,241 — — — — 0,080 —	

1,274 Grm. lieferten auf die beschriebene Weise mit Salpetersäure zersetzt 1,030 schwefelsauren Baryt = 28,4 reinen Baryt.

1,917 desselben Salzes gaben durch Zersetzung mit Salzsäure 1,559 schwefelsauren Baryt = 28,0 reinen Baryt.

1,0 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Salz mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferte 0,85

Grm. schwefelsauren Baryt = 29,2 p. c. Im Mittel also 28,53 Baryt.

Derselbe Körper lieferte Stickgas und Kohlensäure im Verhältniſs wie 8:5, im Atomverhältniſs enthält er demnach auf 8 At. Kohlenstoff 10 At. Stickstoff.

Die ersten Verbrennungen dieses Körpers wurden ungenau, indem sich eine Menge schwefliger Säure dabei entwikkelte, deren Vorhandenseyn in dieser Materie, seinen Reactionen nach, nicht vermuthet werden konnte. Wir erhielten in zwei Versuchen eine Gewichtszunahme des Kaliapparates, welche 21 und 19 p. c. Kohlenstoff entsprach. Bei den späteren Verbrennungen wurde zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparate eine Röhre mit Bleisuperoxyd angebracht, dessen weiſse Färbung hiebei die Aufnahme von schwefliger Säure sehr bestimmt zu erkennen gab.

I. Von 0,834 Grm. erhielten wir 0,368 Wasser und 0,523 Kohlensäure.

II. Von 0,708 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,309 Wasser und 0,472 Kohlensäure.

III. Von 1,012 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt 0,447 Wasser und 0,676 Kohlensäure. Dieſs giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,39	18,432	18,24
Stickstoff	25,17	26,682	26,44
Wasserstoff	4,90	4,848	4,90
Sauerstoff	24,01	21,508	21,89
Schwefelsäure	28,53	28,530	28,53
	100,00	100,000	100,00

entsprechend der folgenden theoretischen Zusammensetzung:

8	At. Kohlenstoff	611,480	17,40
10	— Stickstoff	885,200	25,19
26	— Wasserstoff	162,233	4,68
8	— Sauerstoff	800,000	23,78
2	— Schwefelsäure	1002,320	28,95
		3461,233	100,00.

Ueber die Constitution der in diesem Ammoniaksalz enthaltenen Säure geben die folgenden Versuche hinreichenden Aufſchluſs. Wenn man mit einer heiſsen Auflösung des Ammoniaksalzes eine Bleizuckerlösung mischt, so entsteht ein dicker gelatinöser Niederschlag, der sich beim Erkalten zu feinen, concentrisch gruppirten, weiſsen oder rosenrothen Nadeln vereinigt; es ist das der Ammoniakverbindung correspondirende Bleisalz.

Wird dieses Salz in heiſser Salpetersänre gelöst, so zersetzt sich die darin enthaltene, organische Substanz unter Aufbrausen, Bleioxyd und Schwefelsäure werden frei, sie vereinigen sich mit einander. Dampft man die ganze Masse im Wasserbade ab und übergieſst den Rückstand mit Wasser, so läſst sich in diesem weder Blei noch Schwefelsäure entdecken, dieſs ist ein strenger Beweis für die Annahme, daſs Schwefelsäure und Bleioxyd in dem Verhältniſs, wie im neutralen schwefelsauren Bleioxyd darin vorhanden sind.

Bei der Darstellung dieses Salzes bleibt in der Flüssigkeit essigsaures Ammoniak. Durch die Bestimmung des relativen Verhältnisses des Stickstoffs zum Kohlenstoff in dem Bleisalze erfährt man leicht, wieviel Stickstoff, mithin wieviel Ammoniak, vertreten worden ist durch Bleioxyd.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd liefert das Bleisalz Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniſs wie 1 : 2,67, im Atomverhältniſs also wie 8 At. Kohlenstoff auf 6 At. Stickstoff; das Ammoniaksalz gab beide im Verhältniſs wie 8 : 10, es sind mithin 4 At. Stickstoff oder 2 Aequivalente Ammoniumoxyd vertreten worden durch 2 At. Bleioxyd, es sind ferner durch Verbrennung des Bleisalzes erhalten worden von 1,2445 Grm. — 0,494 Grm. Kohlensäure und 0,117 Wasser; die Zusammensetzung des wasserfreien Bleisalzes ist:

			berechnet	gefunden
8 At. Kohlenstoff		611,480	10,92	10,95
6 — Stickstoff		531,126	9,49	9,51
10 — Wasserstoff		62,397	1,11	1,04
6 — Sauerstoff		600,000	10,74	
2 — Schwefelsäure		1002,320	17,91	
2 — Bleioxyd		2789,000	49,83	
		5596,317	100,00	

und die der Säure:

		in 100 Theilen
8 At. Kohlenstoff	611,480	21,78
6 — Stickstoff	531,120	18,93
10 — Wasserstoff	62,397	2,22
6 — Sauerstoff	600,000	21,37
2 — Schwefelsäure	1002,320	35,70
1 At. wasserfreie Thionursäure =	2807,317	100,00
2 — Wasser	224,960	7,42
Wasserhaltige Säure =	3032,277	

Uebereinstimmend mit diesem Atomgewicht ist die Zusammensetzung des *thionursauren Kalks*, den man durch Vermischen einer warmen Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Kalk, in Gestalt feiner kurzer seidenglänzender Prismen erhält. 1 Grm. dieses Kalksalzes gaben 46,94 Gyps. Hiernach besteht also dieses Salz aus:

		berechnet	gefunden
1 At. Thionursäure	2807,317	79,8	80,5
2 — Kalk	712,040	20,2	19,5
	3519,357	100,0	100,0

Das *Zinksalz* bildet kleine warzenförmige, citrongelbe, Krystallaggregate. Es ist sehr schwer löslich und scheidet sich bald nach dem Vermischen einer Auflösung des Ammoniaksalzes mit einem Zinksalz ab.

Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* bildet die heiſse Auflösung des Ammoniaksalzes einen hell bräunlich gelben Niederschlag, der offenbar ein Oxydulsalz ist. Beim Erwärmen löst er sich zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit vollständig auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ganz unkrystallinisch ab.

Die Auflösung des Ammoniaksalzes, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bewirkt bald eine Reduction zu Metall, welches sich als ein Spiegel auf das Glas absetzt.

Die Thionursäure läſst sich mit Leichtigkeit aus dem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff darstellen, man erhält sie bei gelindem Abdampfen in Gestalt einer weiſsen krystallinischen Masse, ohne deutliche Form; sie erhält sich vollkommen trocken an der Luft, die Auflösung röthet stark die Pflanzenfarben, ihr Geschmack ist stark sauer. Die kalt bereitete Auflösung mit Ammoniak gesättigt, erstarrt zu atlasglänzenden Blättern, identisch mit dem Ammoniaksalz, woraus sie dargestellt worden; in mit Säuren versetzten Blei- und Barytsalzen bringt sie keine Niederschläge hervor.

Im freien Zustande besitzt sie für sich die merkwürdige Eigenschaft, in der siedenden Auflösung zerlegt zu werden in Schwefelsäure und in Uramil. Sobald diese Auflösung erhitzt wird, so trübt sie sich und erstarrt während des Kochens zu einer seidenglänzenden Masse von Uramil, während die Schwefelsäure frei wird.

Das Barytsalz dieser Säure ist frisch niedergeschlagen, selbst aus ziemlich verdünnten Auflösungen, eine gallertartige Masse, die nach einiger Zeit undurchsichtig und krystallinisch wird; auch dieses Salz gibt mit Salpetersäure gekocht, schwefelsauren Baryt, ohne daſs freie Schwefelsäure nach der Zersetzung in der Flüssigkeit zurückbleibt, zum Beweis, daſs seine Zusammensetzung dem Ammoniak- und Bleisalze correspondirt.

Die Bildung dieser Säure aus Alloxan und schwefliger Säure erklärt sich leicht. Die Formel des Alloxans ist

	$C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$
Wenn hierzu treten 1 Aeq. Ammoniak	$N_2\ H_6$
und 2 Aeq. schweflige Säure	$2\ SO_2$
so hat man	$C_8\ N_6\ H_{14}\ O_{10} + 2\ SO_2$

Dieſs sind aber die Elemente von 1 At. Thionursäure und 2 At. Wasser.

Wasserfreie Thionursäure	$C_8 N_4 H_{10} O_{12} S_2 = C_8 N_6 H_{10} O_6 + 2SO_3$	
2 At. Wasser	$H_4\ O_2$	$+ 2aq.$
	$C_8 N_6 H_{14} O_{14} S_2 = C_8 N_6 H_{10} O_6 + 2SO_3 + 2aq.$	

Wir haben oben erwähnt, daſs die Auflösung des Alloxans, mit schwefliger Säure gesättigt, bei gelindem Abdampfen einen im Wasser sehr löslichen Körper in groſsen, durchsichtigen, verwitternden Tafeln liefert. Diese Substanz ist, wie sein Verhalten beweist, keine Thionursäure; mit Ammoniak vermischt gibt sie nicht die schönen Krystalle des thionursauren Ammoniaks, sondern sie erstarrt damit zu einer gelatinösen, durchsichtigen, röthlichen, kleisterähnlichen Masse, die im Wasser schwer löslich ist.

Wird die Alloxanlösung mit überschüssiger schwefliger Säure gekocht, so schlagen sich nach dem Erkalten Krystalle von Alloxantin nieder, was sich schon dadurch in der *Auflösung* zu erkennen gibt, daſs sie anfangs von Barytwasser in weiſsen Flocken niedergeschlagen, beim längeren Kochen einen stets dunkler violett werdenden Niederschlag gibt, welche Eigenschaft sie übrigens bei fortdauerndem Erhitzen wieder verliert.

Uramil.

Man erhält diese Substanz im Zustande der gröſsten Reinheit, wenn man das Ammoniaksalz der vorhergehenden Säure mit Salz- oder verdünnter Schwefelsäure, oder die Thionursäure für sich, einige Minuten im Sieden erhält. Selbst bei

mäſsig verdünnten Auflösungen erstarrt sie bei dieser Temperatur zu einem blendend weiſsen Brei, unendlich feiner, glänzender Krystallnadeln, der sich mit Leichtigkeit auswaschen läſst und beim Trocknen auſserordentlich zusammenschrumpft.

Von ausgezeichneter Schönheit erhält man sie, wenn man eine kalt gesättigte Auflösung des Ammoniaksalzes zum Sieden erhitzt, alsdann eine angemessene Quantität Salzsäure zusetzt, die Mischung einige Augenblicke am Siedpunkte erhält und erkalten läſst; sie scheidet sich in diesem Fall sehr langsam ab und krystallisirt in harten, glänzenden, federartig vereinigten, langen Nadeln.

Trocken ist diese Substanz weiſs atlasglänzend, im kalten Wasser unlöslich, etwas löslich in kochendem und daraus sich wieder nach dem Erkalten absetzend; sie ist löslich in Ammoniak und wird durch Säuren daraus unverändert niedergeschlagen, durch Kochen mit Ammoniak wird sie zerlegt, die Flüssigkeit wird gelblich und erlangt dadurch die Fähigkeit, sich tief purpurroth zu färben, und grüne Krystallnadeln abzusezzen; sie enthält keine Schwefelsäure, wird von Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzt, diese Flüssigkeit abgedampft und mit Ammoniak versetzt, färbt sich gerade wie die Lösung der Harnsäure in Salpetersäure, tief purpurroth. Löst sich in Kali und Schwefelsäure, wird aus letzterer durch Wasser, aus ersterm durch verdünnte Säuren unverändert gefällt.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert sie Stickstoff und Kohlensäure im Volumenverhältniſs wie 8 : 3, sie enthält mithin auf 8 Kohlenstoff 6 At. Stickstoff.

Beim Trocknen in der Wärme nimmt sie eine schwache Rosenfarbe an.

I.	0,276	Grm.	lieferten	0,101	Wasser u.	0,239	Kohlensäure.
II.	0,4765	—	—	0,1625	—	0,563	—
III.	0,572	—	—	0,194	—	0,689	—
IV.	0,6645	—	—	0,220	—	0,8015	—
V.	0,4725	—	—	0,161	—	0,577	—

Dieſs gibt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.a	V.b
Kohlenstoff	32,95	33,23	33,40	33,51	33,34
Stickstoff	28,91	28,91	28,91	28,91	28,91
Wasserstoff	4,06	3,69	3,67	3,78	3,67
Sauerstoff	34,08	34,17	34,02	33,80	34,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

8 At. Kohlenstoff	611,480	33,87
6 — Stickstoff	531,120	29,43
10 — Wasserstoff	62,398	3,45
6 — Sauerstoff	600,000	33,25
1 At. Uramil =	1804,998	100,00.

Bei der ersten der oben angeführten Analysen wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet angewendet, was die gröſsere Wasserstoff- und geringere Kohlenstoffmenge erklärt. Bei der Bildung dieses Körpers und der vorhergehenden Substanz trennen sich demnach ganz einfach 2 At. schwefelsaures Ammoniumoxyd von den Bestandtheilen der Thionursäure.

Von 1,917 Grm. thionursaurem Ammoniak erhielten wir 0,902 Uramil, der Rechnung nach hätte man nahe 1,000 Grm. erhalten sollen, es blieben demnach in der sauren Flüssigkeit und dem Waschwasser $\frac{1}{10}$ aufgelöst, was sich beim Verdampfen auf einem Platinblech leicht nachweisen lieſs.

Dialursäure.

Wir haben erwähnt, daſs Alloxan, mit Schwefelwasserstoff in Berührung, sich in Alloxantin verwandelt; das letztere erleidet eine neue Veränderung, wenn man es in kochendem Wasser löst und fortfährt Schwefelwasserstoff hineinzuleiten, in diesem Fall wird eine neue Quantität Schwefel niederge-

schlagen und die Flüssigkeit nimmt eine *deutlich* saure Reaction an.

Sättigt man sie, nach vollendeter Zersetzung, mit kohlensaurem Ammoniak, so entsteht ein Aufbrausen, und aus der klaren Flüssigkeit schlägt sich eine groſse Menge eines weissen krystallinischen Körpers nieder, ähnlich dem vorherbeschriebenen, allein von ihm sehr verschieden durch seine Löslichkeit im Wasser.

Man erhält die nemliche Verbindung in groſser Menge, wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst und diese Auflösung mit Schwefelammonium versetzt, mit der Vorsicht, daſs noch eine schwachsaure Reaction bleibt. Wird der niedergefallene schwefelhaltige Brei, nach dem Auswaschen, in siedendem Wasser gelöst und diese Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer blendend weiſsen krystallinischen Masse.

Hat man Alloxan mit Zink und Salzsäure reducirt und versetzt die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak so lange, bis das niedergefallene Zinkoxyd wieder aufgelöst ist, so schlägt sich daraus nach einiger Zeit der nemliche Körper nieder.

Der weiſse Niederschlag wird beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur rosenroth, bei 100° wird er blutroth ohne Ammoniak zu verlieren, in heiſsem Wasser ist er leicht löslich, er setzt sich nach dem Erkalten daraus wieder in Menge ab, namentlich wenn der Auflösung kohlensaures Ammoniak zugesetzt wird. Seine Auflösung fällt Barytsalze weiſs, Bleisalze in gelben Flocken, der Niederschlag wird violett an der Luft, Silbersalze werden davon augenblicklich reducirt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte er Stickgas und Kohlensäure in dem Verhältniſs wie 8 : 3 (eigentlich 428 Stickgas auf 1054 Kohlensäure).

I. 0,5095 aus der Harnsäurelösung mit Schwefelammonium

dargestellt, nach zweimaliger Krystallisation, lieferten 0,215 Wasser und 0,542 Kohlensäure.

II. 0,430 aus der Mutterlauge der Alloxantinbereitung aus Alloxan mit Schwefelwasserstoff gaben 0,163 Wasser und 0,5635 Kohlensäure.

III. 0,377 lieferten 0,455 Wasser und 0,404 Kohlensäure.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	29,392	30,470	29,640
Stickstoff	25,913	25,913	25,913
Wasserstoff	4,677	4,366	4,580
Sauerstoff	40,018	39,251	39,867
	100,000	100,000	100,000

entsprechend der Formel:

8 At. Kohlenstoff	611,480	30,12
6 — Stickstoff	531,120	26,11
14 — Wasserstoff	87,356	4,40
8 — Sauerstoff	800,000	39,37
1 At. dialurs. Ammoniak =	2029,956	100,00

Wenn man von dieser Formel 1 Aeq. Ammoniak abzieht, so bleibt $C_8 N_4 H_8 O_8$, wonach dieser Körper als Alloxan betrachtet werden kann, welches 2 At. Sauerstoff verloren hat oder als Alloxantin minus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser.

Dieser Körper entwickelt mit Kali Ammoniak, indem er sich auflöst, aus der Auflösung wird durch Säuren nichts niedergeschlagen.

Wir haben versucht, die eigenthümliche Materie darzustellen, welche in dieser Substanz mit Ammoniak verbunden ist; allein unsere Versuche zeigen, daſs sie im freien Zustande ausnehmend leicht in eine groſse Anzahl von Produkten zerlegt wird, die wir aus Mangel an Material nicht weiter verfolgen konnten; wir wollen übrigens mittheilen, was sich uns hierbei darbot.

Leitet man durch eine kochende Auflösung von Alloxan so lange Schwefelwasserstoffgas, bis man keine Einwirkung mehr bemerkt, so enthält die Flüssigkeit kein Alloxantin mehr, es scheidet sich wenigstens beim Erkalten nichts ab, und Barytwasser bringt bei Abhaltung der Luft einen weiſsen und keinen blauen Niederschlag hervor, wie beim Alloxantin; ein Theil dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, gibt die obenerwähnte Verbindung in bedeutender Menge. Vermischt man eine andere Portion derselben mit Alloxanlösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle von Alloxantin ab. Es ist hiernach klar, daſs der in der Auflösung vorhandene Körper sich in den Sauerstoff des Alloxans theilt, wodurch beide zu Alloxantin werden. Von diesem Verhalten kann man sich z. B. sehr leicht überzeugen, wenn man die Mutterlauge von der Alloxantinbereitung mit Alloxanlösung vermischt. Man habe Alloxan z. B. durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin verwandelt, ein Theil des letzteren geht hierbei in den neuen Körper über, und dieser bleibt in der Auflösung, wenn nach mehrtägigem Stehen alles Alloxantin herauskrystallisirt. In dieser Flüssigkeit nun bildet sich in einigen Minuten eine neue Krystallisation von Alloxantin, wenn man einige Tropfen Alloxanlösung damit vermischt.

Wenn man die obenerwähnte Ammoniakverbindung trokken mit verdünnter Schwefelsäure übergieſst, so nimmt diese Ammoniak auf, es bleibt ein Rückstand von kaum bemerkbar krystallinischer Beschaffenheit, beim Auswaschen löst er sich auf und er verschwindet zuletzt, ohne daſs ihm alle Schwefelsäure entzogen worden wäre. Aus dem Wasser, was zum Waschen desselben gedient hatte, setzen sich nach einigen Stunden durchsichtige glänzende Krystalle von Alloxantin ab.

Die Flüssigkeit, nach der Absonderung derselben durch Kochen mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit und abgedampft, lieferte eine Mutterlauge, aus der

sich einige Stunden nach der Vermischung mit Salpetersäure kein salpetersaurer Harnstoff abgesetzt hatte, an der Luft verdampft, erstarrte sie zu durchsichtigen, der Kleesäure ähnlichen, Prismen.

Es geht also hier eine Zersetzung vor sich, bei der sich noch andere Produkte bilden müssen.

Löst man die Ammoniakverbindung in warmer Salzsäure, so bilden sich auch hier nach dem Erkalten eine Menge Krystalle, sehr ähnlich dem Alloxantin, allein in der Form sehr bestimmt von ihm verschieden. Wir wagen keine bestimmte Meinung über seine Zusammensetzung auszusprechen, obwohl wir in einigen Analysen bemerkbare Differenzen in dem Wasserstoffgehalte gefunden haben.

In der Salzsäure konnten wir nur Harnstoff mit Bestimmtheit nachweisen.

Ein anderer Versuch, die Säure, die in der obigen Verbindung mit Ammoniak enthalten ist, und die wir *Dialursäure* nennen wollen, direct zu erhalten, lieferte ebenfalls kein günstiges Resultat.

Nachdem eine kochende Auflösung von Alloxan mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt worden war, und wir uns überzeugt hatten, daſs alles in den neuen Körper verwandelt seyn muſste, concentrirten wir diese Flüssigkeit in einer Retorte, um die Luft abzuhalten; nach dem Erkalten setzte sich daraus eine dichte, weiſse, undurchsichtige Rinde von kleinen Wärzchen ab, auf der man im Sonnenscheine kleine glänzende Flächen bemerkte, beim Trocknen wurde diese Substanz roth. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reagirt und schmeckt sauer, reducirt Silber, gibt mit Baryt einen violetten Niederschlag und mit kohlensaurem Ammoniak erst nach längerer Zeit und eine geringe Menge Ammoniaksalz; alles dieſs beweist, daſs der Körper sich schon theilweise zersetzt hatte. Löst man ihn in heissem Wasser oder in Salzsäure, so erhält

man aus diesen Lösungen nach dem Erkalten den dem Alloxantin ähnlichen Körper in klaren Krystallen; die Mutterlauge reducirt nicht mehr oder nur sehr schwach die Silberlösung, und mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd vermischt, gibt sie einen weiſsen Niederschlag, der beim Erhitzen dunkelpurpurfarbig wird, ohne sich zu reduciren. Mit Barytwasser gibt diese Mutterlauge einen weiſsen Niederschlag.

Wird die erste Mutterlauge, aus der sich in der Retorte die warzenförmigen Krystalle abgesetzt hatten, für sich weiter abgedampft, so erhält man daraus eine neue Krystallisation von gelblichen, undurchsichtigen, harten Krystallen und später klardurchsichtigen Prismen, die sich wie Oxalsäure verhielten; sie enthält ferner Ammoniak. Man sieht hieraus, daſs die Zersetzungsprodukte dieses Körpers ausnehmend zahlreich sind. Die Entstehung von Oxalsäure und Ammoniak scheint auf eine Bildung von Allantoin zu deuten, wir konnten es aber nicht isoliren.

Der durch Fällung des oben analysirten Bleisalzes mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag gab in einer approximativen Analyse 34 p. c. Baryt. Wenn das Ammoniak grade auf ersetzt worden wäre durch Baryt, so müſste die Verbindung 36 p. c. Baryt enthalten, dieſs scheint anzudeuten, daſs auch hier schon eine Veränderung vorgegangen ist.

Constitution der in dem Vorstehenden beschriebenen Körper.

Es ist ausnehmend schwierig, eine feste Grundlage für eine Ansicht über die Natur des Alloxans, Alloxantins etc. schon jetzt zu geben, ohne sich der Gefahr groſser Irrthümer auszusetzen, allein wir können nicht umhin, einige allgemeine und constante Beziehungen aus dem Verhalten derselben hervorzuheben.

In dem Alloxan haben wir einen Körper kennen gelernt, welcher, mit Schwefelwasserstoff und reduzirenden Mitteln zusammengebracht, in einen andern, nemlich in Alloxantin,

verwandelt wird, in dem sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs wieder findet.

Die Verwandlung kann vor sich gegangen seyn durch eine partielle Desoxydation des Alloxans, in dem der Wasserstoff mit einem Theil des Sauerstoffs desselben Wasser bildete, was damit verbunden blieb, oder das Alloxantin ist eine Verbindung von Alloxan mit Wasserstoff. Wenn man aber nicht diese beiden Erscheinungen allein, sondern das Verhalten aller Produkte in's Auge faſst, so läſst sich kaum die letztere Ansicht festhalten, so vieles Licht sie auch über andere organische Substanzen, über Indigo etc. verbreiten würde, wenn sie sich begründen lieſse.

In allen diesen Verbindungen läſst sich nur eine einzige unveränderlich verfolgen, und dieſs ist der hypothetische Körper, den wir mit Harnstoff verbunden in der Harnsäure voraussetzen. Es ist dieſs die Verbindung $C_8\ N_4\ O_4$, wir wollen sie *Uril* nennen.

Der Zusammenhang dieses Körpers mit den beschriebenen ist nun folgender:

Die Harnsäure ist $C_8\ N_4\ O_4$ + Harnstoff.

Bei der Verwandlung der Harnsäure in Alloxan treten 2 At. Sauerstoff an das Uril, die neue Oxydationsstufe verbindet sich mit 4 At. Wasser.

$$\left.\begin{matrix} C_8\ N_4\ O_4 \\ O_2 \end{matrix}\right\} + 4\ aq. = \text{Alloxan } C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}.$$

Bei der Verwandlung des Alloxans in Alloxantin wird die Hälfte des neu hinzugetretenen Sauerstoffs entzogen durch reduzirende Mittel, das Alloxantin ist

$$\left.\begin{matrix} C_8\ N_4\ O_4 \\ O \end{matrix}\right\} + 5\ aq. = \text{Alloxantin } C_8\ N_4\ H_{10}\ O_{10}.$$

Durch weitere Behandlung des Alloxantins mit Schwefelwasserstoff wird ihm aller neu aufgenommene Sauerstoff entzogen. Das dialursaure Ammoniak ist

$$\left.\begin{matrix} C_8\ N_4\ O_4 \\ O_4\ H_8 \end{matrix}\right\} + N_2\ H_6$$

Wir bemerken übrigens ausdrücklich, daſs wir uns in den eben aufgestellten Formeln alles Wasser nicht in der Form von Wasser vorhanden denken, das Alloxantin verliert z. B. bei der Siedhitze der Schwefelsäure 15,4 p. c. Wasser, was ziemlich genau 3 Atomen entspricht, allein mehr läſst sich ohne Zersetzung daraus nicht entfernen, wir haben diese Formeln nur deſshalb gewählt, um die Entstehung derselben entwickeln zu können.

Wir beabsichtigen, und dieſs ist vorzugsweise festzuhalten, in dem gegenwärtigen Augenblick nur darzuthun, daſs Alloxantin und Dialursäure keine Wasserstoffverbindungen sind und die Wahrheit dieser Voraussetzung scheint uns durch das Verhalten des Alloxans zur schwefligen Säure bewiesen zu werden.

Die neue Säure, die hier entsteht, enthält als Hydrat die Elemente von Alloxan, schwefliger Säure und Ammoniak.

$$\left.\left.\begin{array}{r}C_8N_4O_4\\O_2\\O_4H_8\end{array}\right\}\text{Alloxan}+2\,SO_2\atop N_2\quad H_6=1\text{ Aeq. Ammoniak}\right\}\begin{array}{l}=\text{Thionuräure}\\C_8\,N_6\,H_{14}\,O_{10}+2\,SO_2=\\C_8\,N_6\,H_{10}\,O_8+2SO_2+2aq.\end{array}$$

Wir erwähnten, daſs diese Säure, für sich gekocht, sich zerlegt in freie Schwefelsäure, in Wasser und in einen neuen Körper, und wir sind nicht zweifelhaft darüber, daſs die Schwefelsäure erst gebildet wird, in dem Moment der Zersetzung, daſs also das Uril die aufgenommenen 2 At. Sauerstoff erst dann verliert. Wenn man nemlich die Ammoniakverbindung mit Kalihydrat schmilzt, so enthält der Rückstand keine Schwefelsäure, sondern schweflige Säure, und selenige Säure wird von einer Auflösung des Ammoniaksalzes zu Selen reducirt, zum Beweis, daſs die schweflige Säure als solche und nicht als Schwefelsäure darin vorhanden war.

Die Zersetzung der neuen Säure beim Kochen beruht also darauf, daſs die Reduktion der Verbindung $C_8\ N_4\ O_6$

zum Körper C_8 N_4 O_4 plötzlich vor sich geht, die reduzirte Säure schlägt sich in Verbindung mit Ammoniak und Wasser krystallinisch nieder.

$$\left.\begin{array}{lll} C_8\ N_4\ O_4 & & \text{Uril} \\ \quad N_2 & H_6 & \text{Ammomiak} \\ \quad\quad O_2 & H_4 & \text{Wasser} \end{array}\right\} \text{Uramil} = C_8\ N_6\ H_{10}\ O_6.$$

Dieser Körper ist ohnstreitig eins der merkwürdigsten Produkte. Denn wie man leicht sieht, repräsentirt er Harnsäure, worin der Harnstoff ersetzt ist durch Ammoniak und Wasser, sein ganzes Verhalten entspricht dieser Ansicht.

Bringt man diesen Körper trocken in concentrirte Salpetersäure, so wird er augenblicklich zersetzt, es entwickelt sich hierbei keine Kohlensäure, sondern lediglich Salpetergas gemengt mit salpetriger Säure. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem glänzend krystallinischen Brei von reinem Alloxan; die Mutterlauge enthält salpetersaures Ammoniak. Wir haben diese wichtige Thatsache, welche eine strenge Controle für die Zusammensetzung abgibt, mit aller Sorgfalt bestätigt; das Produkt der Einwirkung der Salpetersäure gibt mit Schwefelwasserstoff Alloxantin, es zerlegt sich mit Bleisuperoxyd in Harnstoff und Kohlensäure, liefert mit Schwefelammonium dialursaures Ammoniak, kurz in seinem ganzen Verhalten zeigte es sich als das reinste Alloxan.

Es ist klar, daſs man daraus wieder Harnsäure *darstellen* wird, wenn es gelingt, das darin enthaltene Ammoniak in cyansaures Ammoniak, nemlich in Harnstoff, zu verwandeln. Versuche, die wir anstellten, diesen Körper in dem Gase der Cyansäure in Harnsäure zurückzuführen, haben kein Resultat gegeben.

Die beschriebenen Produkte besitzen, wie man leicht bemerkt, einen durchaus eigenthümlichen Charakter, sie können mit keinem bekannten verglichen werden, sie sind Typen einer besonderen Klasse, ausgezeichnet durch die mannigfalti-

gen Metamorphosen, die sie durch Berührung mit Basen erfahren.

Es sind dieſs aber nicht die einzigen Produkte, welche die Harnsäure bei ihrer Zersetzung mit Salpetersäure liefert, sondern es werden hierbei noch zwei andere gebildet, die wir jetzt beschreiben wollen.

Parabansäure.

Wenn man Harnsäure in der Wärme in 8 Theilen mäſsig concentrirter Salpetersäure auflöst und nach vollendeter Gasentwickelung abdampft, so erhält man bei einem gewissen Punkte der Concentration, aus dieser Flüssigkeit, farblose, blättrige Krystalle, zu denen zuweilen die ganze Flüssigkeit erstarrt, zuweilen bilden sie sich erst nach langem Stehen. Diese Krystalle gehören einer neuen und eigenthümlichen Säure an, die wir *Parabansäure* nennen.

Versäumt man bei der Darstellung des Alloxans die Mischung der Harnsäure mit Salpetersäure kalt zu erhalten, so erhält man keine Spur Alloxan, sondern an dessen Stelle eine Krystallisation von Parabansäure. Läſst man die Krystalle auf einem porösen Ziegelstein trocken werden und krystallisirt sie ein oder zweimal um, so hat man die Säure vollkommen rein.

Die Parabansäure bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige dünne Prismen, von sehr saurem, der Kleesäure äuſserst ähnlichen Geschmack; sie löst sich im Wasser leichter wie Kleesäure, die Krystalle verwittern an der Luft nicht, selbst bei 100° behalten sie ihre Form und Durchsichtigkeit, nehmen aber eine röthliche Farbe an; sie schmelzen beim Erhizzen, ein Theil sublimirt, ein anderer zersetzt sich unter Entwickelung von Blausäure. Die Auflösung dieser Säure gibt in der Kälte mit salpetersaurem Silberoxyd einen weiſsen pulverigen Niederschlag, der sich bedeutend vermehrt, wenn man

vorsichtig Ammoniak zusetzt; der letztere ist gallertartig. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd lieferte die Parabansäure Stickgas und Kohlensäure im Verhältniſs wie 1 : 3.

I. 0,631	lieferten	0,119	Wasser und	0,729	Kohlensäure.
II. 0,4735	—	0,080	— —	0,547	—
III. 0,4785	—	0,0785	— —	0,551	—

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,95	31,940	31,84
Stickstoff	24,66	24,650	24,54
Wasserstoff	2,09	1,876	1,82
Sauerstoff	41,30	41,534	41,80
	100,00	100,000	100,00

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100 Th.
6 At. Kohlenstoff	458,61	31,91
4 — Stickstoff	354,08	24,62
4 — Wasserstoff	24,91	1,73
6 — Sauerstoff	600,00	41,74
1 At. Parabansäure =	1437,60	100,00

Das Silbersalz, welches man durch Fällung dieser Säure mittelst salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte erhält, löst sich in kochendem Wasser nicht auf, ist übrigens, wie die meisten Silbersalze, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Wir erhielten aus 0,555 des ohne Ammoniak gefällten Niederschlags 0,365 Silber = 70,62 Silberoxyd; hiernach ist das Atomgewicht der Säure, auf 2 At. Silberoxyd berechnet, 1207,8, das heiſst, es ist das Atomgewicht der krystallisirten Säure minus 2 At. Wasser, welche ersetzt wurden durch 2 At. Silberoxyd.

Aus 0,6115 Grm. des, mittelst Ammoniak gefällten, gelatinösen Niederschlags wurden 0,399 Silber = 70,064 Oxyd

erhalten; dieſs gibt das Atomgewicht 1240,6, und beweist, daſs beide Silberniederschläge identisch in ihrer Zusammensetzung sind.

Es scheint hieraus hervorzugehen, daſs diese Säure im wasserfreien Zustande keinen Wasserstoff enthält, und daſs ihre Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden muſs.

		in 100 Th.
6 — Kohlenstoff	458,64	37,81
4 — Stickstoff	354,08	29,20
4 — Sauerstoff	400,00	32,99
1 At. wasserfreie Parabansäure	1212,72	100,00

Die Existenz einer solchen Verbindung ist ohne Zweifel sehr merkwürdig, allein ihr Verhalten bietet ein noch viel gröſseres Interesse dar.

Auſser der Silberverbindung können wir nemlich keine Salze dieser Säure beschreiben, und zwar aus dem Grunde, weil sie in Berührung mit löslichen Basen, beim gelindesten Erwärmen der Verbindungen augenblicklich in eine neue Säure übergeht, die wir als *Oxalursäure* schon mehrmals erwähnt haben.

Durch Kochen der Parabansäure mit andern Säuren schien sie nicht die geringste Veränderung zu erleiden, eben so wenig beim Kochen ihrer wässrigen Auflösung.

Oxalursäure.

Parabansäure löst sich in der Kälte mit Leichtigkeit und in groſser Menge in Aetzammoniak zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit auf, wird diese Auflösung zum Sieden erhitzt, so erstarrt sie, nach dem Erkalten, zu einem krystallinischen blendend weiſsen Brei von kleinen Krystallnadeln; dieſs ist das Ammoniaksalz der Oxalursäure. Es bildet sich auch ohne Anwendung von Wärme, wiewohl dann erst nach einiger Zeit.

Erhitzt man kohlensauren Kalk mit wässriger Parabansäure, so löst er sich mit Aufbrausen auf; die Auflösung enthält ebenfals *oxalursauren Kalk.*

Wir haben im Eingang dieser Abhandlung erwähnt, daſs die Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure, wenn sie, mit Ammoniak übersättigt, abgedampft wird, bei einer gewissen Concentration eine beträchtliche Menge eines sternförmig krystallisirten, gelben Ammoniaksalzes nach dem Erkalten der Flüssigkeit liefert, was ebenfalls oxalursaures Ammoniak ist. Man kann es durch Blutkohle weiſs und farblos erhalten.

Die Oxalursäure erzeugt sich ferner durch Berührung des Alloxantins mit Ammoniak bei Gegenwart von Luft, und bei einer Menge von anderen Processen, die wir später ausführlicher erwähnen werden.

Man erhält sie im Zustande der Reinheit, wenn die concentrirte, warme Auflösung ihres Ammoniaksalzes mit Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure gemischt und möglichst schnell abgekühlt wird; sie setzt sich aus der Auflösung in Gestalt eines weiſsen, lockern Krystallpulvers ab, was man durch Auswaschen reinigt. Diese Säure ist im Wasser so schwer löslich, daſs sie aus der kalt gesättigten Auflösung des an sich schon schwer löslichen Ammoniaksalzes durch andere Säuren als weiſses Pulver gefällt wird. Die Auflösung besitzt einen deutlich sauren Geschmack, sie röthet die Pflanzenfarben und neutralisirt die Basen vollkommen.

Eine ihrer am meisten in die Augen fallenden Charactere ist die Eigenschaft ihrer löslichen neutralen Salze, salpetersaures Silberoxyd in dicken weiſsen Flocken zu fällen, die sich in heiſsem Wasser ohne Veränderung lösen, und daraus, nach dem Erkalten, in seidenartigen, feinen, langen Nadeln krystallisiren.

In verdünnten Kalksalzen bringt die Säure oder ihr Ammoniaksalz keinen Niederschlag hervor. Setzt man aber einen Ueberschuſs von Ammoniak zu, so entsteht ein dicker gelatinöser Niederschlag, der sich in vielem Wasser vollkommen wieder löst.

Kocht man die Säure für sich mit Wasser so lange, bis nach dem Erkalten nichts mehr herauskrystallisirt, so ist sie vollkommen zersetzt; die Flüssigkeit ist sehr sauer und nach dem Abdampfen erhält man daraus zuerst reinen oxalsauren Harnstoff, alsdann eben so reine Krystalle von Kleesäure.

Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte sie Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältniſs wie 1 : 3.

I. 0,580 Grm. Säure gaben ferner 0,579 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

II. 0,839 Grm. Säure gaben ferner 0,829 Kohlensäure und 0,229 Wasser.

Hiernach enthält die Oxalursäure in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	27,600	27,318
Stickstoff	21,218	21,218
Wasserstoff	3,122	3,072
Sauerstoff	48,060	48,392
	100,000	100,000

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

			in 100 Theilen
6 At.	Kohlenstoff	458,61	27,59
4 —	Stickstoff	354,08	21,29
8 —	Wasserstoff	49,92	3,00
8 —	Sauerstoff	800,00	48,12
1 At.	Oxalursäure	1662,61	100,00

Nach dieser Zusammensetzung erklärt sich die obenerwähnte Zersetzung beim Kochen der reinen Säure mit Wasser sehr leicht, denn sie enthält im krystallisirten Zustande die Elemente von 2 At. Kleesäure und 1 At. Harnstoff.

2 At. Kleesäure	$= C_4 \quad O_6$
1 — Harnstoff	$= C_2 N_4 H_8 O_2$
1 At. Oxalursäure	$= C_6 N_4 O_8 H_8$

Aus der Analyse des Silbersalzes geht hervor, daſs die krystallisirte Säure 1 At. Wasser enthält, was sie bei ihrer Verbindung mit Basen abgibt.

Das *oxalursaure Silberoxyd,* erhalten durch Vermischen einer siedenden Auflösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, Erkalten und Auswaschen der gebildeten Krystalle, hinterläſst beim Erhitzen, ohne zu verpuffen, metallisches Silber; es enthält kein gebundenes Wasser.

0,820	Silbersalz lieferte	0,373	Silber	= 45,48	p. c.
0,801	— —	0,364	—	= 45,44	p. c.
1,000	— —	0,452	—	= 45,20	p. c.

Hiernach enthalten 100 Theile Silbersalz 48,52 Silberoxyd, und das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 1550,0.

Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte es Stickgas und Kohlensäure in demselben Volumverhältniſs, wie die Säure für sich.

I. 1,220 Grm. lieferten ferner 0,669 Kohlensäure und 0,1435 Wasser.

II. 1,0275 Grm. lieferten ferner 0,572 Kohlensäure und 0,1225 Wasser.

Hiernach besteht das Silbersalz aus:

		berechnet		gefunden	
6 At.	Kohlenstoff	458,61	15,20	15,18	15,39
4 —	Stickstoff	354,08	11,80	11,74	11,74
6 —	Wasserstoff	37,44	1,24	1,30	1,28
7 —	Sauerstoff	700,00	23,41	23,26	23,07
1 —	Silberoxyd	1451,61	48,35	48,52	48,52
1 At.	Silbersalz =	3001,74	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der Oxalursäure im wasserfreien Zustande ist hiernach:

			in 100 Th.
6 At.	Kohlenstoff	458,61	29,59
4 —	Stickstoff	354,08	22,84
6 —	Wasserstoff	37,44	2,41
7 —	Sauerstoff	700,00	45,16
1 At.	wasserfr. Oxalurs. =	1550,13	100,00.

Das *oxalursaure Ammoniak* krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, es verliert bei 120° nichts an seinem Gewichte.

Dieses Salz liefert durch Verbrennung Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältniſs wie 1 : 2.

0,678 Grm. lieferten 0,301 Wasser und 0,597 Kohlensäure.
0,651 — — 0,279 — — 0,576 —

Dieſs gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	24,334	24,462
Stickstoff	28,255	28,255
Wasserstoff	4,932	4,750
Sauerstoff	42,479	42,533
	100,000	100,000

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100 Th.
6 At. Kohlenstoff	458,610	24,44
6 — Stickstoff	531,120	28,29
14 — Wasserstoff	87,356	4,65
8 — Sauerstoff	800,000	42,62
1 At. Ammoniaksalz =	1877,086	100,00

oder

1 At. wasserfreier Oxalursäure	= 1550,13
1 Aeq. Ammoniak	= 214,47
1 — Wasser	= 112,48
1 At. Ammoniaksalz	= 1877,08.

Concentrirte Auflösungen von oxalursaurem Ammoniak und Chlorcalcium setzen, mit einander vermischt, nach einiger Zeit glänzende, durchsichtige Krystalle von schwerlöslichem oxalursaurem Kalk ab; mit einem Ueberschuſs von Kalk bildet sie ein noch schwieriger lösliches Salz, was als körnig gelatinöser Niederschlag zu Boden fällt, wenn man die Säure für sich mit

Kalkwasser übersättigt oder das Kalksalz mit Aetzammoniak vermischt. Der Niederschlag löst sich in viel Wasser und besonders leicht in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure.

Die Oxalur- und Paraban-Säure können aus Harnsäure direct oder aus Alloxan entstehen. Wenn zu einem Atom Harnsäure 4 At. Sauerstoff treten, so kann sie sich zerlegen in Harnstoff, Kohlensäure und Parabansäure.

$$\left.\begin{array}{r} \text{1 At. Harns. } C_{10}N_8H_8O_6 \\ O_4 \\ \hline C_{10}N_8H_8O_{10} \end{array}\right\} = \begin{array}{lllll} \text{1 At. Harnstoff} & C_2 & N_4 & H_8 & O_2 \\ \text{2 — Kohlens.} & C_2 & & & O_4 \\ \text{1 — Parabans.} & C_6 & N_4 & & O_4 \\ \hline & C_{10} & N_8 & H_8 & O_{10} \end{array}$$

Durch Erhitzen des Alloxans mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure zerfällt es in Kohlensäure, Parabansäure und Wasser, indem 2 Atome Sauerstoff zu seinen Elementen treten.

$$\left.\begin{array}{r} \text{1 At. Alloxan } C_8N_4H_8O_{10} \\ O_2 \\ \hline C_8N_4H_8O_{12} \end{array}\right\} = \begin{array}{lllll} \text{2 At. Kohlens.} & C_2 & & & O_4 \\ \text{1 — Parabans.} & C_6 & N_4 & & O_4 \\ \text{4 — Wasser} & & & H_8 & O_4 \\ \hline & C_8 & N_4 & H_8 & O_{12} \end{array}$$

Die Oxalursäure ist demnach Harnsäure, worin Uril, $C_8N_4O_4$, ersetzt ist durch 2 At. Kleesäure.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden die Produkte beschrieben haben, welche mit der Harnsäure in directer Beziehung stehen, wollen wir nun die Veränderungen beschreiben, welche diese Produkte in Berührung mit Basen und andern Materien erfahren. Das Verhalten, welches sie in dieser Beziehung zeigen, unterscheidet sie, noch mehr als wie die beschriebenen Eigenschaften, von allen bis jetzt bekannten Materien.

Metamorphosen und Zersetzungsprodukte des Alloxans und Alloxantins.

Alloxan mit fixen Alkalien. Wir haben erwähnt, daſs eine warme Auflösung von Alloxan beim Zusatz von Barytwasser ei-

nen Niederschlag gibt, der sich bei gelindem Erwärmen wieder löst; fährt man mit dem Zusatze des Barytwassers fort, so kommt ein Zeitpunkt, wo die ganze Flüssigkeit sich trübt; läſst man sie jetzt ruhig stehen, so schlägt sich eine groſse Menge eines schweren, in weiſsen glänzenden Blättchen krystallisirten Barytsalzes nieder, was zuweilen, namentlich beim Vorhandenseyn von Spuren Alloxantin, rosenroth gefärbt ist.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Niederschlag abgesetzt hat, ist eine Auflösung dieses Barytsalzes im Wasser; sie enthält sonst keine andere Materie.

Man erhält diesen Niederschlag ebenfalls, obwohl minder rein, wenn man eine Alloxanlösung mit Chlorbarium vermischt und nachher Ammoniak zusetzt; er fällt in diesem Fall in Gestalt eines dicken, gallertartigen Breies nieder, der sich bei Hinzufügung von mehr Wasser, oder verdünnten, selbst den schwächsten Säuren, vollkommen klar wieder auflöst.

Man erhält eine ganz ähnliche Verbindung, wenn man Alloxan mit Strontian- oder Kalk-Wasser, oder mit Chlorstrontium oder Chlorcalcium und Ammoniak, in der bezeichneten Weise behandelt. Die Strontianverbindung läſst sich von der Barytverbindung kaum dem Ansehen nach unterscheiden. Die Kalkverbindung stellt sich in kurzen, durchsichtigen Körnern oder Prismen dar. Alle diese Verbindungen enthalten Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen bis 120° verlieren.

Eine Silberauflösung, mit Alloxan vermischt, wird nicht getrübt; setzt man aber dieser Mischung Aetzammoniak zu, so entsteht ein weiſser Niederschlag, der beim Kochen sich gelblich färbt.

Diese verschiedenen Verbindungen enthalten eine neue und eigenthümliche Säure, welche bei Berührung des Alloxans mit Basen entsteht; man kann sie aus dem Barytsalz, bei vorsichtiger Zersetzung desselben mittelst Schwefelsäure leicht darstellen; wir nennen sie *Alloxansäure*.

Alloxansäure.

Die Alloxansäure ist sehr sauer, sie zerlegt die kohlensauren und essigsauren Salze mit Leichtigkeit; bis zum Syrup abgedampft, krystallisirt sie in einigen Tagen zu einer strahlenförmigen harten Masse, welche sich an der Luft bei Abwesenheit aller Schwefelsäure vollkommen trocken erhält. Mit Baryt verbunden, erzeugt sie das Salz mit allen seinen Eigenschaften wieder, aus dem sie abgeschieden wurde; sie bildet mit Ammoniak, ohne eine Zersetzung zu erfahren, ein krystallisirbares Salz. Silberoxyd wird darin aufgelöst, sie trocknet damit zu einem Gummi ein; mit Ammoniak vorher neutralisirt, bewirkt sie in Silbersalzen einen weiſsen Niederschlag. Zink löst sich in der Säure unter Gasentwickelung auf, sie wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Diese Reactionen beweisen, daſs man es mit einem neuen Körper zu thun hat, der weniger an und für sich, als durch den Umstand merkwürdig ist, daſs er in freiem Zustande absolut die nemliche Zusammensetzung wie das Alloxan besitzt, wie aus den Analysen seiner Salzverbindungen hervorgeht, aus denen sich mit Gewiſsheit seine Zusammensetzung im freien Zustande erschlieſsen läſst.

Alloxansaures Silberoxyd. Der weiſse Niederschlag aus Alloxan, Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd färbt sich beim Trocknen grau. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd liefert es Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältniſs wie 1:4.

0,3565 Grm. Silbersalz lieferten ferner 0,204 Silber.

0,3415 — — — — 0,1955 —

Hiernach enthalten 100 Theile Salz 61,434 Silberoxyd.

I. 1,122 Grm. desselben Salzes lieferten 0,0725 Wasser und 0,5325 Kohlensäure.

II. 0,729 Grm. desselben Salzes lieferten 0,0405 Wasser und 0,344 Kohlensäure.

Das Salz besteht mithin in 100 Theilen aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	13,122	13,010
Stickstoff	7,566	7,566
Wasserstoff	0,711	0,611
Sauerstoff	17,167	17,379
Silberoxyd	61,434	61,434
	100,000	100,000

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

			in 100 Theilen
8 At.	Kohlenstoff	611,48	13,02
4 —	Stickstoff	354,08	7,55
4 —	Wasserstoff	24,96	0,53
8 —	Sauerstoff	800,00	17,05
2 —	Silberoxyd	2903,22	61,85
2 At.	alloxans. Silberoxyd	= 4693,74	100,00

Beim Erhitzen für sich verpufft dieses Salz schwach, es geschieht lange vor dem Glühen, und scheint eine besondere Art von Zersetzung zu seyn, die sich durch die ganze Masse des Salzes fortpflanzt; nach derselben entwickelt sich aus dem Rückstand eine reichliche Menge Cyansäure.

Der Niederschlag, den man direct aus einer Mischung von Alloxan mit salpeters. Silberoxyd erhält, ist in seinem Verhalten verschieden von dem, welcher vermittelst eines löslichen alloxansauren Salzes gebildet wird. Der erstere ist weiſs, er läſst sich mit Wasser zum Sieden erhitzen, wobei er keine andere Veränderung erleidet, als daſs er gelb wird. Der andere ist ebenfalls weiſs, wird aber beim Erhitzen grau, und wenn er in der heiſsen Flüssigkeit ruhig stehen gelassen wird, so bemerkt man nach einiger Zeit ein lebhaftes Aufbrausen, wobei seine Farbe schwarz wird, indem er in metallisches Silber übergeht.

Alloxansaurer Baryt. Dieses Salz erhält man auf die beschriebene Weise in durchsichtigen, kurzen Prismen, oder in

Gestalt eines glänzend krystallinischen schuppigen Niederschlags; es verliert bei 100° Wasser, die Krystalle werden hierbei milchweiſs. Beim Glühen hinterläſst es kohlensauren Baryt, gemengt mit Cyanbarium. Mit Kupferoxyd geglüht, erhält man Kohlensäure und Stickgas im Verhältniſs = 1 : 3.

1,740 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° 0,353 Grm. = 20 p. c. Wasser.

10,00 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° 2,04 Grm. = 20,4 p. c.

1,283 Grm. von dem bei 120° getrockneten Barytsalz lieferten 0,815 kohlensauren Baryt = 49,18 p. c. Baryt.

1,00 Grm. von dem bei 120° getrockneten Barytsalz lieferten 0,755 schwefelsauren Baryt = 49,55 p. c. Baryt.

0,694 Grm. von dem bei 120° getrockneten Barytsalz lieferten 0,525 schwefelsauren Baryt = 49,56 p. c. Baryt.

0,739 Grm. von dem bei 120° getrockneten Barytsalz lieferten 0,475 kohlensauren Baryt = 49,12 p. c. Baryt.

I. 1,389 getrocknetes Salz lieferten ferner 0,650 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

II. 1,536 getrocknetes Salz lieferten, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,873 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.

Hiernach enthalten 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	16,313	15,713
Stickstoff	9,206	9,206
Wasserstoff	1,158	1,174
Sauerstoff	23,973	24,557
Baryt	49,350	49,350
	100,000	100,000

entsprechend der folgenden theoretischen Zusammensetzung:

			in 100 Th.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	16,02
4 —	Stickstoff	354,08	9,27
6 —	Wasserstoff	37,44	0,98
9 —	Sauerstoff	900,00	23,58
2 —	Baryt	1913,76	50,15
2 At.	alloxans. Baryt =	3816,76	100,00

Wir fanden erst später, daſs dieses Salz bei 150° noch 2 p. c. Wasser verliert was genau einem Atom entspricht, das mithin, um die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes zu haben, von der gegebenen Formel abgezogen werden muſs.

Das wasserfreie Salz besteht mithin aus:

2 At. wasserfreier Alloxansäure	1790,52	48,35
2 — Baryt	1913,76	51,65
	3704,28	100,00

Alloxansaurer Strontian. Dieses Salz wurde auf die nemliche Weise, wie das Barytsalz, dargestellt; man erhält es in kleinen, durchsichtigen, nadelförmigen Krystallen, welche ebenfalls Krystallwasser enthalten, welches sie leichter verlieren als das Barytsalz. Auch diese Verbindung liefert durch Verbrennung Stickgas und Kohlensäure im Verhältniſs wie 1 : 3.

0,516 Grm. Salz verloren bei 120° 0,118 Wasser = 22,8 p. c.

0,959 — — — — 0,202 — = 22,2 p. c.

0,642 krystallisirtes Salz lieferten 0,2915 kohlensauren Strontian = 32,6 p. c, Strontian.

0,639 krystallisirtes Salz lieferten 0,2870 kohlensauren Strontian = 32,6 p. c. Strontian.

Das Atomgewicht des krystallisirten Salzes ist hiernach 2044,0.

Da nun 100 Theile im Mittel 22,5 p. c. Krystallwasser verlieren, so enthält mithin 1 Atom krystallisirtes Salz 4 At. Wasser.

1,092 krystallisirtes Strontiansalz lieferten 0,354 Wasser und 0,4785 Kohlensäure.

Die Zusammensetzung desselben ist hiernach:

			berechnet	gefunden
8 At.	Kohlenstoff	611,48	15,34	15,14
4 —	Stickstoff	354,08	8,88	8,76
4 —	Wasserstoff	24,96	0,62	0,90
8 —	Sauerstoff	800,00	20,07	20,10
2 —	Strontian	1294,58	32,49	32,60
8 —	Krystallwasser	899,84	22,60	22,50
2 At.	krystallisirtes Salz	3984,94	100,00	100,00

Alloxansaurer Kalk. Wenn man Alloxan mit einer Auflösung von Chlorcalcium vermischt, so entsteht keine Trübung; bei Zusatz von Aetzammoniak bildet sich hingegen ein dicker gelatinöser Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst und beim Stehen für sich körnig krystallinisch wird.

Aus der Untersuchung dieser Salze geht hervor, daſs die Säure, welche darin enthalten ist, im krystallisirten Zustande nach der Formel $C_8 N_4 H_4 O_8 + 2$ aq. oder $C_8 N_4 H_8 O_{10}$ zusammengesetzt seyn muſs, diese letztere Formel drückt aber genau das Gewicht eines Atoms Alloxan aus.

Durch die Berührung mit einer Basis haben also die Elemente des Alloxans eine neue Form angenommen; es haben sich zwei Atome Wasser abgeschieden, welche durch die Basis ersetzt wurden, in der Weise, daſs dieses Wasser, wenn es der Säure wieder dargeboten wird, nicht wie früher als integrirender Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alloxans wieder eingeht, sondern jetzt die Stelle eines Metalloxyds vertritt.

Zersetzungsprodukte der alloxansauren Salze.

Mesoxalsäure.

Wenn man alloxansauren Baryt in warmem Wasser löst und erkalten läſst, so erhält man daraus das Salz unverändert in allen seinen Eigenschaften wieder, wird aber die gesättigte Auflösung zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich plötzlich, es

bildet sich ein reichlicher weiſser Niederschlag, unter Entwikkelung von etwas kohlensaurem Gas. Die Flüssigkeit wird bei weiterem Kochen gelb und setzt krystallinische Rinden ab; eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, löst sich daraus eine bedeutende Menge von reinem Harnstoff auf.

Gieſst man in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd tropfenweise eine Alloxanauflösung, so bildet sich im Anfang ein voluminöser, weiſser Niederschlag, der beim Kochen zu einem feinen, schweren, krystallinischen Pulver wird, was sich sehr leicht aus der Flüssigkeit absetzt. Befreit man die überstehende Flüssigkeit von Blei durch Schwefelwasserstoff, und dampft zur Entfernung der Essigsäure ab, so erhält man ebenfalls im Rückstand reinen Harnstoff; sie entwickelt ferner mit Kalk Ammoniak. Das Bleisalz mit Essigsäure in Berührung, entwickelt keine Kohlensäure. Beim Erhitzen im trocknen Zustande zerlegt sich dieses Salz; die Zersetzung pflanzt sich von selbst durch die ganze Masse fort, und es bleibt bei gelindem Glühen reines gelbes Bleioxyd, was sich ohne Rückstand in Essigsäure löst; man beobachtet hierbei sehr schwachen Ammoniakgeruch.

1,005	Grm. lieferten	0,813	Bleioxyd	=	80,8 p. c.
0,415	— —	0,3305	—	=	80,92 p. c.
1,554	— —	1,251	—	=	80,50 p. c.

I. 1,2375 Grm. lieferten 0,3125 Kohlensäure und 0,0205 Wasser.

II. 1,520 Grm. lieferten 0,380 Kohlensäure und 0,030 Wasser.

Hiernach besteht dieses Salz aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	6,960	6,820
Wasserstoff	0,197	0,182
Sauerstoff	12,067	12,222
Bleioxyd	80,776	80,776
	100,000	100,000

Wenn man annimmt, daſs diese Analysen mit dem bei den Wasserstoffbestimmungen gewöhnlichen Fehler behaftet sind, so müſste man von der Quantität des erhaltenen Wassers 6 Milligramme abziehen, in diesem Fall würde der Wasserstoff nur 0,00072 des Salzes betragen; auf 2 At. Bleioxyd berechnet, macht dieſs noch nicht 1 At. Wasserstoff aus; nimmt man den gefundenen als richtig an, so enthält das Salz auf 4 Atome Bleioxyd 1 Aequivalent Wasserstoff und die theoretische Zusammensetzung desselben würde seyn:

6 At.	Kohlenstoff	458,610	6,600
2 —	Wasserstoff	12,479	0,179
9 —	Sauerstoff	900,000	12,791
4 —	Bleioxyd	5578,000	80,430
		6949,089	100,000

Wir halten es aber für auſserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen für gewiſs, daſs dieses Salz keinen Wasserstoff enthält, sondern daſs seine wahre Zusammensetzung auf folgende Weise ausgedrückt werden muſs:

3 At.	Kohlenstoff	229,305	6,71
4 —	Sauerstoff	400,000	11,68
2 —	Bleioxyd	2799,000	81,61
		3028,305	100,00

Was uns diese Formel wahrscheinlicher macht, ist die Gewiſsheit, daſs das erhaltene Salz eine sehr geringe Quantität einer stickstoffhaltigen Materie beigemischt enthält, und zwar um so mehr, je weniger heiſs die Flüssigkeiten mit einander gemischt werden. Der Bleioxydgehalt wechselte in unsern ersten Versuchen von 71,5 bis 80 p. c., und nur auf dem angezeigten Wege erhält man es von einer vollkommenen homogenen Beschaffenheit. Diese stickstoffhaltige Substanz kann nichts anders als cyanursaures Bleioxyd seyn, was sich durch Wechselzersetzung des essigsauren Bleioxyds mit dem gleichzeitig gebilde-

ten Harnstoff, im Moment seiner Bildung, in der siedenden Flüssigkeit erzeugt; die entweichende Kohlensäure und das neben dem Harnstoff vorhandene Ammoniak, kann von nichts anderm herkommen, als von dem nemlichen cyansauren Bleioxyd, was theilweise durch die Essigsäure zerlegt wird; allein bei der Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine schwache Säure wird stets etwas Cyanursäure gebildet, die mit dem Bleioxyd eine unlösliche Verbindung eingeht.

Der Stickstoffgehalt war so klein, daſs er nicht bestimmbar war.

Wir haben uns durch directe Versuche überzeugt, daſs der Harnstoff in Berührung mit Basen weit zersetzbarer ist, als man gewöhnlich annimmt. Mit essigsaurem Bleioxyd abgedampft, schlägt sich kohlensaures Bleioxyd in glänzenden Schuppen nieder, und die Flüssigkeit wird ammoniakhaltig; dieses kohlensaure Bleioxyd wurde durch die, bei der Darstellung des Bleisalzes freigewordene, Essigsäure zerlegt. Wir bemerkten ebenfalls, daſs Harnstoff, mit salpetersaurem Silberoxyd gelinde abgedampft, vollkommen zerlegt wird in salpetersaures Ammoniak und in cyansaures Silberoxyd, was sich in mehreren Linien langen, sehr regelmäſsigen Säulen, meistens an der Oberfläche der Flüssigkeit absetzt.

Ein Gehalt von cyansaurem Bleioxyd muſs die Kohlenstoffmenge aber vermehren und den Bleioxydgehalt vermindern, genau wie es sich aus der Analyse herausgestellt hat.

Gieſst man Alloxansäure in eine kochende Auflösung von Bleizucker, so erhält man unter denselben Erscheinungen ein mit dem ebenbeschriebenen identisches Bleisalz.

Wird umgekehrt in eine kochende Auflösung von Alloxan die Bleizuckerlösung gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit roth, es entsteht ein schwacher, krystallinischer, rosenrother Niederschlag, der sich beim Abdampfen vermehrt; vermischt man die Flüssigkeit mit Weingeist, so gerinnt das Ganze zu

einer breiartigen, rosenrothen Masse; dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, gibt eine Flüssigkeit, in welcher Alloxantin und Oxalsäure nachgewiesen werden können.

Wir haben erwähnt, daſs der alloxansaure Baryt, wenn seine heiſs gesättigte Auflösung gekocht wird, sich ebenfalls zerlegt, es entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher ein Gemenge von mesoxalsaurem Baryt, kohlensauren Baryt und alloxansaurem Baryt ist; er gibt beim Glühen für sich wie der letztere eine Menge Blausäure, und braust mit Säuren schwach auf. Wir erhielten, nach mehrmaligem Befeuchten und Eintrocknen des geglühten Salzes mit kohlensaurem Ammoniak, von 100 Theilen 79,76,—80,1,—79,54 kohlensauren Baryt, entsprechend 61 — 62 reinem Baryt.

Wird die Flüssigkeit, nachdem der erste Niederschlag abfiltrirt ist, weiter abgedampft, so setzt sich reiner mesoxalsaurer Baryt in gelben, blättrigen Massen ab, den man durch Waschen mit Alkokol rein erhält. Dieses Salz entwickelt beim Glühen keine stickstoffhaltigen Produkte, und lieferte in zwei Versuchen 72 und 72,2 kohlensauren Baryt, entsprechend 55,86 und 56,60 reinem Baryt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach:

			berechnet	gefunden
3 At.	Kohlenstoff	229,305	13,50	
4 —	Sauerstoff	400,000	33,54	
1 —	Baryt	956,880	56,33	55,86—56,0
1 —	Wasser	112,480	6,63	
1 At.	mesoxals. Baryt	= 1698,665	100,00	

Die Mesoxalsäure entsteht aus der Alloxansäure auf eine sehr einfache Weise; von zwei At. Alloxansäure trennen sich die Bestandtheile eines Atoms Harnstoff und es bleibt Mesoxalsäure.

$C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$ Alloxansäurehydrat

$C_2\ N_4\ H_8\ O_2$ Harnstoff

$C_6\ O_8$ = 2 At. Mesoxalsäure.

Wir haben leider nicht Material genug gehabt, um alle Verhältniſse dieser merkwürdigen Säure noch fester stellen zu können. Sie kann mit Leichtigkeit aus dem Bleisalz durch Schwefelwaſserstoffsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden; sie ist sehr sauer, leicht löslich, krystallisirbar; mit Kalk und Barytsalzen gibt sie erst bei Zusatz von Ammoniak weiſse Niederschläge, selbst nach dem Kochen und Abdampfen an der Luft, enthält sie keine Kleesäure.

Ihre characteristischste Eigenschaft ist mit Silbersalzen, bei Zusatz von Ammoniak, einen gelben Niederschlag zu geben, der bei gelindem Erwärmen, unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure, zu metallischem Silber wird, ohne daſs neben salpetersaurem Ammoniak ein anderes Produkt in der Flüssigkeit nachgewiesen werden kann. Es ist klar, daſs dieses Silbersalz dem Bleisalz analog zusammengesetzt seyn muſs, aber in diesem Fall enthält es die Elemente von 3 At. Kohlensäure und 2 At. metallischem Silber $C_3\ O_4 + 2\ AgO = C_3\ O_6 + 2\ Ag$. Wird das Bleisalz mit etwas Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich, unter Entwickelung von salpetriger Säure, in oxalsaures Bleioxyd.

Die Erscheinung, welche das mesoxalsaure Silberoxyd bei seiner Zersetzung darbietet, ist früher bei dem alloxansauren Salze ebenfalls erwähnt worden; das alloxansaure Silberoxyd kann für sich im Waſser zum Sieden erhitzt werden, ohne seine weiſse Farbe zu ändern, wird aber ein kleiner Ueberschuſs von Ammoniak zugesetzt, so wird es gelb und bei weiterem Erhitzen plötzlich unter Aufbrausen schwarz; hier zerlegt sich offenbar das alloxansaure Silberoxyd in mesoxalsaures, dem diese Zersetzungsweise eigenthümlich ist.

Die freie Mesoxalsäure bildet, direct mit essigsaurem Bleioxyd zusammengebracht, ein Bleisalz, worin nur 1 Atom Bleioxyd enthalten ist, während das andere Atom ersetzt ist durch ein Aequivalent Waſser.

Alloxan mit Ammoniak.

Mykomelinsäure.

Wenn man Alloxan mit Ammoniak vermischt, so färbt sich die Mischung bei gelindem Erwärmen gelb und erstarrt nach dem Erkalten oder beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, gelblichen Gallerte. Dieser Körper ist die Ammoniakverbindung einer neüen Säure, die wir *Mykomelinsäure* nennen.

Wird die Alloxanlösung und das Ammoniak in concentrirtem Zustande angewandt, so scheidet sich meistens sogleich nach dem Erhitzen ein schweres braungelbes Pulver ab, was dieselbe Verbindung ist; färbt sich die Flüssigkeit hierbei gleich im Anfange roth, so zeigt dieſs eine Einmischung von Alloxantin an.

Wird die Ammoniakverbindung in heiſsem Wasser gelöst, und ein Ueberschuſs von verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so scheidet sich sogleich die Mykomelinsäure in Gestalt eines durchscheinenden, gallertartigen Niederschlags ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich in ein gelbes, poröses Pulver verwandelt.

Man erhält das nemliche Produkt, wenn man die zum Kochen erhitzte Mischung von Alloxan mit Ammoniak gradezu mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und einige Minuten aufkocht.

Die Mykomelinsäure ist in kaltem Wasser schwer in heissem etwas leichter löslich; sie röthet deutlich die blauen Pflanzenfarben, löst sich in Ammoniak und Alkalien ohne krystallisirbare Salze zu bilden; ihre Verbindung mit Silberoxyd erhält man in Gestalt gelber Flocken, wenn eine Auflösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird; sie läſst sich in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen, ohne daſs man eine Veränderung bemerkte.

Beim Verbrennen der bei 120° getrockneten Säure erhielten wir Stickgas und Kohlensäure in folgenden Verhältnissen:

I. Stickgas :	Kohlensäure	=	518 : 1017
II. —	—	=	412 : 835
III. —	—	=	735 : 1432

Diese Zahlen geben genau das Verhältniſs wie 1 Vol. Stickgas zu 2 Vol. Kohlensäure.

Wir erhielten ferner aus:

I. 0,563 Grm. Mykomelinsäure 0,180 Wasser und 0,679 Kohlensäure.

II. 0,488 Grm. Mykomelinsäure 0,158 Wasser und 0,488 Kohlensäure.

III. 0,603 Grm. Mykomelinsäure 0,193 Wasser und 0,717 Kohlensäure.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	33,347	33,153	32,877
Stickstoff	38,363	38,363	38,363
Wasserstoff	3,552	3,593	3,555
Sauerstoff	24,738	24,891	25,205
	100,000	100,000	100,000

Auf diese Zahlen läſst sich nur die folgende Formel berechnen:

8 At.	Kohlenstoff	611,480	32,49
8 —	Stickstoff	708,160	37,62
10 —	Wasserstoff	62,397	3,31
5 —	Sauerstoff	500,000	26,58
1 At.	Mykomelins. =	1882,037	100,00

Der Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt zwischen dem berechneten und gefundenen Resultat beruht ohnstreitig auf der Einmengung einer geringen Menge Uramil, was, wie man sogleich sehen wird, ein Produkt der Zerlegung des Alloxantins mit Ammoniak ist. Wir bemerkten erst später, daſs die wieder verschwindende Röthe der Flüssigkeit, welche sich bei der

Darstellung der analysirten Mykomelinsäure zeigte, dem reinen Alloxan nicht angehört.

Die Entstehung der Mykomelinsäure erklärt sich leicht. Beim Zusammenkommen von 1 At. Alloxan mit 2 Aeq. Ammoniak entstehen 1 At. Mykomelinsäure und 5 At. Wasser.

$$C_8\,N_4\,H_8\,O_{10} = 1 \text{ At. Alloxan}$$
$$N_4\,H_{12} = 2 \text{ Aeq. Ammoniak}$$
$$\overline{C_8\,N_8\,H_{20}\,O_{10}} =$$
$$= \begin{cases} 1 \text{ At. Mykomelinsäure } & C_8\,N_8\,H_{10}\,O_5 \\ 5 \text{ — Wassser} & H_{10}\,O_5 \end{cases}$$
$$\overline{C_8\,N_8\,H_{20}\,O_{10}}$$

Man wird leicht bemerken, daſs die getrocknete Mykomelinsäure genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Allantoïn in seiner Silberverbindung.

Wir haben versucht, das Atomgewicht dieser Materie aus seiner Verbindung mit Silberoxyd auszumitteln, wir haben aber Ursache, diese Bestimmung für nicht ganz zuverlässig zu halten, da der gelbe, schleimige Niederschlag, den wir mit salpetersaurem Silberoxyd und mykomelinsaurem Ammoniak erhielten, beim Auswaschen, selbst im Dunklen, seine Farbe änderte; er wurde gelbbraun und stellte nach dem Trocknen im Wasserbade harte, grüne Stücke dar, die ein olivengrünes Pulver gaben, was sich nicht mehr vollständig in Ammoniak löste. Wir erhielten durch Glühen desselben:

Von	1,657 Silbersalz	0,293	Silber	}	Mittel 44,39 p. c.
—	0,489 —	0,216	—	}	

Hieraus berechnet sich für das Atomgewicht der wasserfreien Säure die Zahl 1592,..., welche für ihr Hydrat zu der Zahl 1704,... führt. Die Differenz dieser und der direct aus der Säure berechneten Zahl ist zu groſs, als daſs man nicht neue Beweise für die Richtigkeit der ersteren verlangen müſste.

Das getrocknete Silbersalz gibt beim Erhitzen für sich eine Menge cyansaures Ammoniak, was beim Lösen im Wasser und Abdampfen in Harnstoff übergeht, es bildet sich dabei noch eine eigenthümlich riechende krystallinische Materie, welche durch eine andere roth gefärbt ist.

Alloxan mit Salzsäure.

Löst man die wasserfreien Krystalle des Alloxans in starker Salzsäure in der Wärme auf, so bemerkt man ein Aufbrausen, was so lange dauert, bis die Einwirkung beendigt ist; die Produkte, die man hier erhält, sind je nach der Art des Verfahrens verschieden. Erhitzt man die Auflösung nur einige Minuten lang, so sieht man sie plötzlich trübe werden und es scheiden sich alsdann beim Erkalten eine groſse Menge glänzender, durchsichtiger Krystalle von Alloxantin ab; sondert man sie von der Flüssigkeit und entfernt die freie Salzsäure durch Abdampfen, so krystallisirt daraus saures kleesaures Ammoniak.

Die Zersetzung geht hier ohnstreitig vor sich, indem sich 2 Atome Alloxan in Kleesäure, Oxalursäure und Alloxantin zerlegten.

$$2\,\text{At. Alloxan} = C_{16}N_8H_{16}O_{20} = \left\{\begin{array}{llll} 1\,\text{At. Kleesäure} & C & & O_3 \\ 1\text{—Oxalurs.} & C_6 & N_4H_6 & O_7 \\ 1\text{—Alloxantin} & C_8 & N_4H_{10} & O_{10} \\ \hline & C_{16} & N_8H_{16} & O_{20} \end{array}\right.$$

Die Oxalursäure wird beim Kochen mit Salzsäure zerlegt in Kleesäure und cyansaures Ammoniak, dessen Säure bei Gegenwart der Salzsäure zerfällt in doppelt kohlensaures Ammoniak.

Zuweilen wird die Auflösung des Alloxans in Salzsäure beim Erwärmen nicht trüb, und es setzen sich keine Krystalle beim Erkalten ab; man erhält sie alsdann, wenn die Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, einige Zeit ruhig sich selbst über-

lassen bleibt; das Fortschreiten der Zersetzung und die Bildung des Alloxantins kann man genau verfolgen, wenn man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Barytwasser mischt; im Anfang ist der Niederschlag weiſs, nach längerem Kochen wird er violett, stets dunkler werdend, bis zuletzt die Farbe des Niederschlags abnimmt und nicht wieder hervorgebracht werden kann.

Löst man Alloxan in verdünnter Schwefelsäure, so erhält man bei gleicher Behandlung ein durchaus ähnliches Resultat; dieſs ist selbst eine bequeme Methode sich leicht und schnell Alloxantin darzustellen.

Bei anhaltendem langem Kochen verschwindet, wie wir erwähnten, das Alloxantin wieder, statt dieses Körpers setzt sich eine neue gelbe, pulverige Substanz ab, welche in Wasser auſserordentlich schwer löslich ist. Man erhält diese sehr oft bei der Verwandlung des Alloxans in Alloxantin durch Zink und Salzsäure, wenn die Flüssigkeit nicht verdünnt genug oder zu anhaltend stark erhitzt worden war.

In diesem Falle setzt sie sich in Gestalt einer *gelben*, krystallinischen Kruste ab, die man durch Auswaschen rein erhält. Sie löst sich in der Kälte leicht in Ammoniak, in der Auflösung bilden sich sehr bald gelbe, glänzende, körnige Krystalle; werden sie mit einem Ueberschuſs von Ammoniak erwärmt, so verwandlen sie sich in einen gelblichen, gelatinösen Körper, der schwer löslich im Wasser und Ammoniak ist und viele Aehnlichkeit mit mykomelinsaurem Ammoniak besitzt.

Wird die Auflösung der gelben Krystalle in Ammoniak stark und anhaltend gekocht, so verliert sie die röthliche Farbe und nach einiger Concentration erhält man daraus weiſse, harte, 4seitige, durchsichtige Nadeln, die sich im kochenden Wasser leicht lösen. Aus dieser Auflösung fällt Schwefelsäure eine neue Substanz in weiſsen Körnern oder krystallinischen Flocken.

Wir haben die ursprünglich aus Zink, Salzsäure und Alloxanlösung erhaltenen gelben Krystalle in Ammoniak gelöst und diese Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt, wonach sich daraus in einigen Tagen der Körper wieder abschied. Eine Analyse desselben führt zu der Formel $C_6\,N_4\,H_6\,O_5$.

Es wäre eine unmöglich zu lösende Aufgabe gewesen, den zahllosen, secundären Produkten eine gleiche Aufmerksamkeit zu schenken; wir behalten uns eine ausführlichere und gründlichere Untersuchung derselben vor.

Alloxantin und Ammoniak.

Wenn man Alloxantin in wässrigem Ammoniak kalt löst und die Auflösung in mäſsiger Wärme an der Luft verdunsten läſst, alsdann eine neue Quantität Aetzammoniak hinzufügt und dieses Abdampfen mehrmals wiederholt, so erhält man eine krystallinische Salzmasse, welche reines oxalursaures Ammoniak ist; durch eine neue Krystallisation erhält man es sehr weiſs. Bei Abschluſs der Luft wird es nicht gebildet.

Beim Hinzutreten von 7 At. Sauerstoff aus der Luft zu 3 At. Alloxantin kann es mit 6 Aeq. Ammoniak sich verwandlen in 4 At. oxalursaures Ammoniak und 5 At. Wasser.

$$\left.\begin{array}{lr} \text{3 At. Alloxantin} & C_{24}N_{12}H_{30}O_{30} \\ \text{7 — Sauerstoff} & O_7 \\ \text{6 Aeq. Ammoniak} & N_{12}H_{36} \\ \hline & C_{24}N_{24}H_{66}O_{37} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lr} \text{4 At. oxalursaur. Ammo-} & \\ \text{niak} & C_{24}N_{24}H_{56}O_{32} \\ \text{5 At. Wasser} & H_{10}O_5 \\ \hline & C_{24}N_{24}H_{66}O_{37} \end{array}\right.$$

Dieses Salz kann übrigens auf den mannigfaltigsten Wegen noch entstehen, so daſs man mehr wie eine Entwickelung auffinden wird, ohne daſs man grade behaupten kann, daſs die gegebene auch wirklich diejenige sey, wonach es gebildet wird.

Erhitzt man Wasser zum Sieden um alle Luft daraus zu entfernen, löst nun Alloxantin darin auf, übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und kocht so lange, bis alle Färbung

verschwunden ist, so setzen sich nach dem Erkalten chamoisfarbene, krystallinische Rinden ab. Die Mutterlauge ist gelb, färbt sich an der Luft purpurroth, setzt alsdann eine Menge schön grüner, rothdurchsichtiger Krystalle ab, später gerinnt sie zu einer gelatinösen Masse. Die Zersetzung, die hier vor sich geht, ist sehr complexer Natur, wie das Verhalten des Alloxantins zu Salmiak zu erkennen gibt.

Beide Materien zersetzen sich gegenseitig auf eine sehr interessante Weise. Die Auflösungen beider Substanzen, durch Kochen luftfrei gemacht, werden, mit einander gemischt, sogleich purpurroth, nach einigen Augenblicken wird die Farbe schwächer, es entsteht in der Flüssigkeit eine starke Trübung, und es scheiden sich röthliche, seidenartig glänzende Krystalle ab, welche im Wasser unlöslich und in ihrem ganzen Verhalten mit Uramil identisch sind; die bei der Beschreibung dieses Körpers erwähnten mit a und b bezeichneten Analysen sind mit dem auf diesem Wege gewonnenen Uramil angestellt worden.

Die von dem Uramil abfiltrirte Flüssigkeit enthält, neben Salmiak reines Alloxan und freie Salzsäure, leitet man Schwefelwasserstoff hindurch, so wird es unter Fällung von Schwefel in Alloxantin verwandelt; sie gibt mit Chlorcalcium und Ammoniak vermischt, weiſse Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen. Vermischt man sie mit Barytwasser so lange, als der entstandene Niederschlag noch verschwindet, so erhält man alloxansauren Baryt in groſser Menge.

2 At. Alloxantin zerlegen sich mit 1 Aeq. Salmiak in gleiche Atomgewichte Uramil, Alloxan, 4 Atome Wasser und freie Salzsäure.

$$\left.\begin{array}{l} \text{2 At. Alloxantin} \\ \quad C_{16}N_8\,H_{20}O_{20} \\ \text{1 Aeq. Salmiak} \\ \quad Cl_2H_2+N_2\,H_6 \end{array}\right\} = \begin{array}{llllll} 1 & \text{At. Uramil} & C_8 & N_6 & H_{10} & O_6 \\ 1 & \text{— Alloxan} & C_8 & N_4 & H_8 & O_{10} \\ 4 & \text{— Wasser} & & & H_8 & O_4 \end{array}$$

$$C_{16}N_{10}H_{26}O_{20} = C_{16}N_{10}H_{26}O_{20}$$

Wir haben oben gesehen, dafs das Alloxan durch Salzsäure ohne Reduktionsmittel theilweise in Alloxantin übergeführt werden kann; in dem eben beschriebenen Versuch geht die Verwandlung des Alloxantins rückwärts in Alloxan ohne Oxydationsmittel vor sich.

Die complexe Zersetzung des Alloxantins durch Ammoniak ist damit augenfällig, es entsteht ohnstreitig hierbei ebenfalls Uramil aber auch Alloxan, welche beide durch Ammoniak weitere Veränderung erfahren. Wenn beide mit Ammoniak zusammen in Auflösung sind, so bildet sich, wie wir später zeigen werden, sogenanntes purpursaures Ammoniak; Alloxan gibt ferner mit freiem Ammoniak, mykomelinsaures Ammoniak. Wird die Flüssigkeit, vor der Zersetzung des Alloxantins vermittelst Salmiak, abgedampft, so geht eine neue Veränderung durch die Wirkung der vorhandenen freien Salzsäure auf das Alloxan vor sich, sie setzt eine weisse Substanz in krystallinischen Rinden ab, welche mit oxalursaurem Ammoniak Aehnlichkeit haben, sie sind aber sehr schwer löslich im kochenden Wasser und setzen sich daraus wieder in warzenförmigen Massen ab. Die Auflösung giebt mit Kalk- und Barytsalzen bei Zusatz von Ammoniak Niederschläge, welche löslich sind in vielem Wasser, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen auflöst und zu metallischem Silber reduzirt wird.

Die Mutterlauge, woraus sich das rindenförmige Ammoniaksalz abgesetzt hat, giebt bei weiterem Abdampfen Salmiak und Dämpfe von freier Salzsäure.

Erwärmt man Alloxantin mit essigsaurem, kleesaurem oder einem andern Ammoniaksalz, so tritt eine ähnliche Zersetzung ein, wie bei Anwendung von Salmiak; der Niederschlag ist aber dunkler roth, dicker und weniger krystallinisch.

Alloxantin mit Metalloxyden.

Löst man Alloxantin in luftfreiem Wasser bei Siedhitze auf, und gieſst nun tropfenweise Barytwasser hinzu, so entsteht mit jedem Tropfen ein tief veilchenblauer Niederschlag, welcher unmittelbar darauf wieder verschwindet, ohne die Flüssigkeit zu färben.

Bei einem gewissen Punkte entsteht plötzlich eine Trübung und es schlägt sich ein röthlich weisses Pulver nieder, die Flüssigkeit liefert bei neuem Zusatz von Barytwasser noch etwas blauen Niederschlag, aber über eine bestimmte Grenze hinaus, fällt Baryt die Flüssigkeit weiſs. Filtrirt man nun den, zuerst erhaltenen, röthlich weissen Niederschlag ab, und fährt mit dem Zusatz von Baryt fort, so erhält man reinen alloxansauren Baryt, von dem man beim Abdampfen noch mehr gewinnt. Die letzte Mutterlauge enthält etwas Harnstoff, dem seinem Verhalten nach ganz entschieden cyansaures Ammoniak beigemischt ist. Alloxansaurer Baryt und das erst erwähnte röthlich weisse Pulver sind die einzigen Producte dieser Zersetzung.

Der zuerst erhaltene Niederschlag ist höchst leicht und locker; nach dem Verbrennen hinterlieſs er 34,3 p. c. Baryt, eine andere Probe, welchem übrigens etwas kohlensaurer und alloxansaurer Baryt beigemischt war, gab 39,88 p. c. Baryt; seinem sonstigen Verhalten nach halten wir ihn für identisch mit dem Barytsalz, welches man durch Fällung des dialursauren Ammoniaks mittelst Barytsalzen erhält.

Alloxantin verhält sich gegen Bleisuperoxyd genau wie Alloxan, auch hier bleibt dem Harnstoff eine sehr geringe Menge einer weissen im Wasser unlöslichen, aber in Ammoniak löslichen Materie beigemengt. Eine Auflösung von Alloxantin mit Silberoxyd erwärmt, verursacht sogleich Schwärzung und Reduction des Oxyds unter Entwickelung von Gas; die heiſse Flüssigkeit enthält ein Silbersalz, was sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln absetzt: wir haben uns

von der Identität dieses Salzes mit oxalursaurem Silberoxyd nicht blos durch seine Reactionen, sondern auch durch die Bestimmung des darin enthaltenen Silbers überzeugt; von 0,390 Grm. erhielten wir 0,177 Grm. Silber, was 45,3 p. c. Silberoxyd entspricht.

Es treten hier mithin 3 Atome Sauerstoff zu 1 At. Alloxantin, wodurch 1 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Oxalursäure gebildet werden. Quecksilberoxyd wird von Alloxantin ohne Gasentwickelung reduzirt. Die Auflösung scheint alloxansaures Quecksilberoxydul zu enthalten.

Verhalten und Zersetzungsproducte des Uramils.

Uramil wird von concentrirter Schwefelsäure kalt ohne Gasentwickelung aufgelöst, beim Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder als weisses Pulver ab, die rückständige Flüssigkeit enthält sehr zweifelhafte Spuren von Ammoniak. Verdünnt man die Auflösung mit so viel Wasser, daſs sie anfängt sich zu trüben, so löst sich beim Erhitzen der gebildete Niederschlag wieder auf und wenn man fortfährt Wasser zuzusetzen und zu kochen, so kommt zuletzt ein Zeitpunkt, wo zugesetztes Wasser keine Trübung mehr bewirkt.

Es löst sich in verdünnter kalter Kalilauge ohne Veränderung; bei Anwendung von concentrirter bemerkt man aber deutlich Ammoniakentwickelung, beim Kochen der verdünnten oder concentrirten ist sie sehr beträchtlich. Wenn man die verdünnte Auflösung längere Zeit gekocht hat, so schlägt Salzsäure daraus Uramil unverändert nieder, doch vermindert sich seine Menge mit der Dauer des Kochens; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, mit Ammoniak übersättigt, fällt Chlorcalcium in weissen durchscheinenden Flocken, die sich in vielem Wasser vollkommen lösen; sie sind sehr ähnlich den Niederschlägen, welche die Oxalur- und Mesoxalsäure unter denselben Umständen hervorbringt.

Das aus der alkalischen Lösung gefällte Uramil giebt mit concentrirter Salpetersäure Alloxan; seine Zusammensetzung ist unverändert die nemliche geblieben; wir erhielten bei der Verbrennung Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniſs wie 8:3.

Ferner von 0,4725 Grm. 0,161 Wasser und 0,577 Kohlensäure. Dieſs giebt für 100 Theile

Kohlenstoff	33,513
Stickstoff	29,181
Wasserstoff	3,785
Sauerstoff	33,521
	100,000

Läſst man die lange gekochte Auflösung des Uramils in Kali längere Zeit stehen, so zeigt die Flüssigkeit, nachdem das Uramil durch Säure ausgefällt worden, die oben erwähnte Reaction nicht mehr; Chlorcalcium und Ammoniak bringen alsdann einen Niederschlag hervor, welcher dem kleesauren Kalke sehr ähnlich ist.

Beim anhaltendem Erhitzen des Uramils mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet es vollkommen, indem es eine Zersetzung erfährt; die Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen durchsichtige, farblose, harte, 4seitige Prismen, die sich in kaltem Wasser schwierig, in heiſsem sehr leicht, lösen. Dieſs ist ein neuer Körper, den wir *Uramilsäure* nennen wollen.

Uramilsäure.

Man erhält diese Materie am bequemsten, wenn man eine kalt gesättigte Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit einer geringen Quantität Schwefelsäure vermischt und bei gelinder Wärme abdampft; in diesem Fall geschieht die Ausscheidung des Uramils allmählig und es wird alsdann von der freien Säure zersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bei

der Concentration gelb, und setzt nach 24 Stunden Krystalle von Uramilsäure ab.

Die sichere Darstellung der Uramilsäure ist ausschlieſslich abhängig von der Menge der Schwefelsäure, welche man dem thionursauren Ammoniak zugesetzt hat.

Hat man zu wenig genommen, so erhält man nach dem Abdampfen und Erkalten einen Brei von undeutlichen, weissen, flockenartigen Krystallen, welche nicht aus Uramilsäure, sondern aus saurem thionursauren Ammoniak bestehen. Es ist nun stets von Vortheil zuerst dieses Salz darzustellen, denn man gewinnt daraus unter allen Umständen eine beträchtliche Quantität Uramilsäure, wenn es zum zweitenmal aufgelöst, und nach einem neuen Zusatz von Schwefelsäure wieder abgedampft wird.

Ist die Quantität der Schwefelsäure zu groſs gewesen, so erhält man keine Spur von Krystallen der Uramilsäure, sondern bei langem Stehen an der Luft setzen sich daraus harte durchsichtige Krystalle von der Form und dem Verhalten des dimorphen Alloxantins ab.

Wir bekamen bei dieser Gelegenheit eine hinreichende Menge dieses Körpers, um seine Form mit der des Alloxantins genauer vergleichen zu können. Das dimorphe Alloxantin krystallisirt in schiefen vierseitigen Säulen, wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen System angehörend, sie sind gebildet durch die vier, bei G. Rose mit g bezeichneten Flächen und die gerade Endfläche c. Die Flächen g sind im Vergleich gegen die Basis c so klein, daſs die Krystalle dadurch ein tafelförmiges Ansehen erhalten. Der stumpfe Winkel der vierseitigen vertikalen Säule beträgt ohngefähr 121°, das aus dem dialursauren Ammoniak erhaltene dimorphe Alloxantin besitzt dieselbe Form.

Die Krystallform des Alloxantins ist ebenfalls eine schiefe

vierseitige Säule, demselben Krystallsysteme angehörend. Der stumpfe Winkel der Basis c beträgt aber nur 105°. *)

Wenn sich die Uramilsäure langsam aus einer mäſsig concentrirten Flüssigkeit absetzt, erhält man sie in ziemlich starken, 4seitigen, durchsichtigen, farblosen Prismen von starkem Glasglanz; aus einer gesättigten heiſsen Auflösung krystallirt sie in feinen Nadeln von Seidenglanz. Beim Trocknen in der Wärme nehmen sie eine rosenrothe Farbe an, ohne merklich am Gewicht zu verlieren. Ihre wäſsrige Lösung reagirt schwach sauer, sie verbindet sich mit Ammoniak und Alkalien zu krystallisirbaren Salzen. Kalksalze und Barytsalze werden von der freien Säure nicht gefällt, bei Zusatz von Ammoniak entstehen aber weisse dicke Niederschläge, welche in vielem Wasser wieder verschwinden. Silbersalze bringen in einer warmen Auflösung dieser Säure ebenfalls keine Veränderung hervor, nach vorhergegangener Neutralisation mit Ammoniak entsteht aber ein dicker, weisser, voluminöser Niederschlag.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Gasentwickelung und Schwärzung auf, mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure sehr anhaltend gekocht, erleidet sie hingegen eine Veränderung; die Flüssigkeit erhält nemlich, nach einiger Zeit, die Eigenschaft, durch Barytwasser violett gefällt zu werden, während sie vorher damit einen weissen Niederschlag gab; aus dieser sauren Flüssigkeit setzen sich Krystalle des dimorphen Alloxantins ab. Das Verhalten der Uramilsäure gegen Salpetersäure ist besonders merkwürdig. Sie löst sich anfänglich darin ohne Gasentwickelung auf, beim Kochen mit concentrirter Säure entwickelt sich aber salpetrige Säure, beim Abdampfen wird die Flüssigkeit gelb und es setzen sich in der sehr sauren Flüssigkeit weisse krystalli-

---

*) Beide Bestimmungen sind von Hrn. Dr. Müller.

nische Schuppen in Menge ab. Die letzteren sind in heiſsem Wasser löslich und krystallisiren daraus wieder beim Erkalten; in Kali sind sie mit gelber Farbe löslich, aus der Auflösung wird durch Essigsäure ein weisses Pulver niedergeschlagen. Aus Mangel an Materie konnten wir diese neue Metamorphose nicht weiter verfolgen; wie man leicht bemerkt, erinnert das Verhalten dieses neugebildeten Körpers an das des Xanthoxyds.

Wir haben durch Verbrennen der Uramilsäure mit Kupferoxyd Stickgas und Kohlensäure im Verhältniſs wie 411 : 1271 erhalten. Dieſs ist etwas mehr wie 1 : 3. Da wir nun überdieſs noch beobachteten, daſs dem erhaltenen Stickgas etwas Stickoxydgas beigemischt war, so muſs jedenfalls die Materie auf 2 At. Stickstoff mehr wie 3 At. Kohlenstoff enthalten. Aus der Art ihrer Bildung ergiebt sich, daſs die Säure auf 16 At. Kohlenstoff 10 At. Stickstoff enthalten muſs. Dieſs ist das Verhältniſs dem Volumen nach wie 1 : 3,2.

Es wurden ferner erhalten von:

I. 0,5525 Grm. Uramilsäure, 0,177 Wasser u. 0,635 Kohlensäure.
II. 0,487 — — 0,159 — 0,571 —

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	31,77	32,40
Stickstoff	23,23	23,23
Wasserstoff	3,56	3,62
Sauerstoff	41,44	40,75
	100,00	100,00

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

16 At. Kohlenstoff	1222,960	32,76
10 — Stickstoff	885,200	23,71
20 — Wasserstoff	124,795	3,34
15 — Sauerstoff	1500,000	40,19
1 At. Uramilsäure =	3732,955	100,00

Die Uramilsäure entsteht demnach aus dem Uramil, indem sich von 2 At. des letztern 1 Aeq. Ammoniak trennt, an dessen Stelle 3 At. Wasser treten.

2 At. Uramil		C_{16}	N_{12}	H_{20}	O_{12}
minus 1 Aeq. Ammoniak			N_2	H_6	
		C_{16}	N_{10}	H_{14}	O_{12}
plus 3 At. Wasser				H_6	O_3
1 At. Uramilsäure	=	C_{16}	N_{10}	H_{20}	O_{15}

Wir haben versucht, das Atomgewicht der Uramilsäure durch die Analyse des Silbersalzes mit mehr Bestimmtheit festzusetzen; durch einen Zufall wurde aber das trockne Salz etwas über den Punkt hinaus erhitzt, bei dem es das hygroscopische Wasser verliert, es wurde schwarz und hatte bemerkbar am Gewicht verloren; die natürliche Folge davon war, daſs der Silbergehalt zu hoch ausfiel.

Wir erhielten von 1,070 Silbersalz 0,684 metallisches Silber.

In einer zweiten Bestimmung von 1,150 Silbersalz 0,750 metallisches Silber.

Nach der ersten enthält dieses Salz 63,9, nach der andern 64,3 Silber.

Wenn man nun annimmt, daſs in der Uramilsäure die drei Atome des hinzugetretenen Wassers, ferner 2 At. Wasser aus 2 At. Uramil, ersetzbar waren durch Silberoxyd, so müssen in dem uramilsauren Silberoxyd im Ganzen also 5 At. Wasser in der krystallisirten Säure ersetzt worden sein durch 5 Atome Silberoxyd. Hiernach müſsten 100 Theile Salz 63,4 Silber geben, was sich wenig entfernt von dem, was wir in der That erhielten.

Wir haben mehrmals bei der ersten Krystallisation der Uramilsäure, gleich im Anfange beim Erkalten der heissen, concentrirten Lösung, weiſse, körnige, sehr schwer lösliche

Krystalle eines andern Körpers erhalten, verschieden von der Uramilsäure in der Löslichkeit und dem Alloxantin durch seine Eigenschaft durch Barytwasser nicht violett, sondern weiſs gefällt zu werden. Später setzten sich alsdann erst die Krystalle der Uramilsäure ab. Zu der Analyse der letzteren sind, was sich von selbst versteht, nur Krystalle von den Darstellungen genommen worden, bei denen sich dieser neue Körper nicht zeigte.

Die Bildung des dimorphen Alloxantins steht im Zusammenhang mit der einer weitergehenden Zersetzung des Uramils. Zieht man von 1 At. Uramil 1 Aeq. Ammoniak ab und addirt 4 Atome Wasser hinzu, so hat man die Zusammensetzung der Dialursäure.

Uramil	C_8	N_6	H_{10}	O_6
minus 1 Aeq. Ammoniak		N_2	H_6	
	C_8	N_4	H_4	O_6
plus 4 At. Wasser			H_8	O_4
1 At. Dialursäure =	C_8	N_4	H_{12}	O_{10}

Wir haben nun bei Beschreibung des Verhaltens des dialursauren Ammoniaks angeführt, daſs nach dem Hinwegnehmen des Ammoniaks, die Flüssigkeit unter andern Krystalle von dimorphem Alloxantin liefert. Sicher hängt die Bildung des letztern, als Zersetzungsprodukt des Uramils und der Uramilsäure, von der Entstehung und Zersetzung der Dialursäure ab; auf welche Weise sie aber vor sich geht, muſs noch ausgemittelt werden.

Aus dem Verhalten der Uramilsäure gegen Baryt- und Kalksalze geht hervor, daſs sie ebenfalls ein Zersetzungsprodukt des Uramils durch Kali seyn muſs.

Murexid.

Wir haben jetzt eine Materie zu betrachten, welche ohnstreitig zu den merkwürdigsten Produkten gehört, die aus der

Harnsäure hervorgehen; es sind dieſs nemlich die goldgrün glänzenden Krystalle, welche Prout zuerst aus der Harnsäurelösung in Salpetersäure beim Vermischen mit Ammoniak erhalten und als *purpursaures Ammoniak* beschrieben hat. Die Darstellung derselben direct aus Harnsäure ist so unsicher, und beruht auf so schwierig einzuhaltenden Bedingungen, daſs sie nur Wenigen gelungen ist, und wenn auch jetzt der Weg sie zu erhalten, keine Schwierigkeiten mehr darbietet, so bleibt stets noch die Bildung dieses Körpers für einen Theil der zahllosen und mannigfaltigen Fälle, unter denen er hervorgebracht werden kann, ein Problem, was umfassendere Untersuchungen erst lösen werden. Wir müssen uns darauf beschränken, seine Erzeugung in mehreren gegebenen Fällen mit seiner Zusammensetzung in eine bestimmte Beziehung zu bringen.

Prout fand, daſs dieser Körper, den wir *Murexid* nennen wollen, durch Alkalien unter Ammoniakentwickelung aufgelöst wird, und daſs Säuren, aus dieser alkalischen Lösung, eine gelbliche oder weiſse Materie in feinen, glänzenden Schuppen niederschlagen, die er für die Substanz hielt, welche mit Ammoniak verbunden, das Murexid constituirte, er nannte sie *Purpursäure*.

Aus den später von Vauquelin und Lassaigne angestellten Versuchen kann man nur den Schluſs ziehen, daſs beide in dem sog. purpursauren Ammoniak noch eine andere Materie voraussetzten, zu deren Characterisirung Versuche mit positiven Resultaten fehlen.

Das zu unsern Versuchen angewandte Murexid war grossentheils aus der Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure bereitet worden, wir sind aber dennoch nicht im Stande, eine bestimmte nie fehlschlagende Vorschrift zu seiner Darstellung auf diesem Wege zu geben.

Nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren, dasselbe unmittelbar aus der Auflösung der Harnsäure darzustellen, erhielten wir zuweilen eine beträchtliche, zuweilen eine nur sehr geringe Menge, und manchmal blieb die Bildung ganz aus, welche Unsicherheit in der Verschiedenheit der Produkte begründet ist, die durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Harnsäure, je nach Temperatur, Concentration etc. entstehen.

Man übergieſst in einer Porzellanschale 1 Th. Harnsäure mit 32 Theilen Wasser, bringt die Mischung zum Sieden, gieſst nach und nach in kleinen Quantitäten Salpetersäure von 1,425 hinzu, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser vorher verdünnt worden, und wartet jedesmal das Vorübergehen des heftigen Aufbrausens ab, was nach jedem Zusatz der Salpetersäure bemerkbar wird.

Man hört mit dem Zusatz der Salpetersäure auf, wenn nur noch ein kleiner Rest von Harnsäure zurückgeblieben ist, und erhitzt die Flüssigkeit mit diesem Reste zum Sieden; sie wird nun filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, wobei man stets ein gelindes fortwährendes Aufbrausen in der Flüssigkeit wahrnimmt. Bei einem gewissen Zeitpunkte der Concentration färbt sich die Flüssigkeit; man hört mit dem Abdampfen auf, sobald sie eine Zwiebelfarbe angenommen hat; man läſst sie auf 70° abkühlen, und mischt sie nun mit Aetzammoniak, welches man vorher mit Wasser verdünnt hat.

Von dem Zusatz des Ammoniaks und der Temperatur hängt der Erfolg der Operation ab. Die Flüssigkeit muſs einen sehr schwachen Ueberschuſs von Ammoniak enthalten und darf nicht kalt und nicht über 70° heiſs seyn, indem die Verbindung in dem einen Fall von dem freien Ammoniak wieder zerstört wird, während sie sich im andern nicht bildet. Es ist, der völlig undurchsichtigen Purpurfarbe der Flüssigkeit wegen, keine Reaction mit Pflanzenfarben möglich, der Geruch

entscheidet bei einiger Uebung am besten hinsichtlich des Ammoniaks.

Während und nach dem Erkalten scheiden sich nun die prächtigen, metallisch grün glänzenden Krystalle des Murexids ab, sie sind meistens gemengt mit einem rothen flockigen Pulver, von dem sie übrigens im krystallinischen Zustande durch Behandlung mit verdünntem Aetzammoniak, was die beigemengte rothe Substanz auflöst, leicht befreit werden können.

Wir haben zuweilen, wenn sich die Temperatur während des Ammoniakzusatzes zu sehr erniedrigte, nachdem eine hinreichende Menge Ammoniak zugesetzt worden war, es für sehr vortheilhaft gefunden, die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen kochendem Wasser zu verdünnen, in welcher Mischung sich alsdann die Krystalle langsamer, aber von ausgezeichneter Schönheit, bildeten.

Die Krystalle des Murexids sind stets klein, höchstens von 3—4 Linien Länge; es sind kurze, 4seitige Prismen, wovon zwei Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren, während die beiden andern Flächen eine Einmischung von Braun zeigen. Gegen das Sonnenlicht gehalten oder unter dem Mikroscop betrachtet, sind die Krystalle mit granatrother Farbe durchsichtig. Gegen das Licht verhält es sich also gerade so wie das schöne Kalium-Sulfomolybdat. In Masse betrachtet zeigt das Murexid stets eine Einmischung von braunroth. Zerrieben bildet es ein rothes Pulver, welches unter dem Polirstahl glänzend, metallisch grün wird.

In kaltem Wasser löst sich das Murexid schwierig, obwohl mit tief purpurrother Farbe, in heiſsem ist es leichter löslich, es löst sich nicht in Aether und Alkohol und ist ebenfalls kaum bemerkbar löslich in einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, was als Waschflüssigkeit, um es von löslichen Materien zu trennen, deſshalb mit Vortheil zu gebrau-

chen ist. In Aetzkalilauge löst es sich mit einer prachtvollen blauen Farbe.

Das Murexid entsteht aus der Harnsäurelösung durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das darin enthaltene Alloxan und Alloxantin, beide müssen zusammen und das erstere im Ueberschuſs vorhanden seyn. Daſs seine Bildung unter diesen Umständen auf der Gegenwart beider beruht, beweisen directe Versuche, sie zeigen freilich auch, daſs die Zersetzung, aus der es entspringt, sehr verwickelt ist.

Versetzt man eine kochende Auflösung von Alloxantin mit Aetzammoniak und kocht so lange, bis die entstandene Röthung wieder verschwunden ist, läſst die Flüssigkeit bis auf 70° abkühlen und vermischt sie nun mit einer Alloxanlösung, so nimmt mit jedem Tropfen, der hinzukommt, die Flüssigkeit eine immer dunkler werdende Purpurfarbe an, bis daſs sie zuletzt undurchsichtig wird. Bald darauf sieht man auf der Oberfläche und am Boden glänzend grüne Krystalle des Murexids entstehen, dessen Menge aber niemals im Verhältniſs zu den angewandten Materien steht. Zuweilen sind die Krystalle mit röthlichen Flocken von Uramil gemengt, die man leicht durch kalte Behandlung mit Aetzammoniak hinwegnehmen kann.

Aus dem Verhalten des Alloxantins gegen Ammoniak und Ammoniaksalze haben wir gesehen, daſs durch die gegenseitige Einwirkung beider vorzugsweise Uramil gebildet wird, und die Vermuthung, daſs die Bildung des Murexids von der Einwirkung des Alloxans auf Uramil bei Gegenwart von Ammoniak abhängig sey, lag sehr nahe.

Erhitzt man in der That eine Auflösung von Alloxantin mit Salmiak, oder noch besser mit neutralem kleesaurem Ammoniak, bis die Zersetzung und Bildung von Uramil erfolgt ist, setzt nun der warmen Flüssigkeit so viel Ammoniak zu, daſs der entstandene Niederschlag sich wieder löst, und ver-

mischt sie nun mit Alloxanlösung, so wird die Färbung eben so intensiv purpurroth und die Abscheidung des Murexids findet in beträchtlicher Menge statt.

Von besonderer Schönheit, obwohl in sehr geringer Menge, erhält man das Murexid, wenn nach der Zersetzung des Alloxantins mit Salmiak, das gebildete Uramil abfiltrirt und die rückständige Flüssigkeit kalt mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt wird. Löst man das ausgewaschene Uramil in Ammoniak und vermischt die Auflösung mit Alloxan, so bleibt ebenfalls die Bildung des Murexids nie aus.

Die Mitwirkung des Alloxantins bei der Bildung des Murexids scheint sich demnach auf die Hervorbringung von Uramil zu beschränken, welchen Antheil aber das Alloxan daran nimmt, bleibt noch räthselhaft.

Wir beobachteten nun, daſs auch das Uramil für sich in Ammoniak gelöst, wenn die Flüssigkeit in der Wärme abgedampft und eine Zeitlang gekocht wird, eine tiefpurpurrothe Farbe annimmt und beim Erkalten eine reichliche Menge Murexid gibt. Dieſs findet nicht statt, wenn die Luft ausgeschlossen ist.

Das Murexid kann mithin ohne Alloxantin hervorgebracht und das Alloxan in seiner Wirkung vertreten werden durch den Sauerstoff der Luft. Hieraus schien hervorzugehen, daſs das Alloxan nur durch einen Theil seines Sauerstoffgehaltes thätigen Antheil an der Bildung des Murexids nimmt und es lag wiederum sehr nahe, zu versuchen, ob nicht durch andere, Sauerstoff leicht abgebende, Substanzen des Alloxan ersetzt werden könne.

Wir fanden in der That, daſs das Murexid mit der gröſsten Leichtigkeit hervorgebracht werden kann, und zwar aus Uramil, ohne Mitwirkung von Ammoniak, wenn es mit Wasser zum Sieden erhitzt und dieser Auflösung nach und nach in kleinen Quantitäten Quecksilber- oder Silberoxyd zugesetzt wird.

Die Flüssigkeit nimmt, indem die Oxyde zu Metall reducirt werden, sogleich eine satte Purpurfarbe an und aus der abfiltrirten heiſsen Auflösung scheiden sich Krystalle von Murexid in der gröſsten Reinheit ab; hierbei bemerkt man keine Gasentwickelung.

Wenn man selbst nur den kleinsten Ueberschuſs von Oxyd zugesetzt hat, so verschwindet die rothe Farbe in einigen Augenblicken wieder, die Flüssigkeit wird farblos und enthält nun ein Ammoniaksalz, was sich gegen Silbersalze und Aetzbaryt genau verhält, wie alloxansaures Ammoniak.

Beim Trocknen in der Wärme verlieren die Krystalle Wasser; der Gewichtsverlust beträgt 3 — 4 p. c. Wir haben zur Analyse des Murexids diesen Körper von den verschiedensten Darstellungsmethoden und in dem Zustande der gröſsten Reinheit angewandt, den wir nur erreichen konnten.

Bei der Analyse desselben ist es ausnehmend schwierig, die Bildung von Stickoxydgas völlig zu verhüten.

Kupferdrehspäne in der Gestalt von dünnen feinen Fäden, die man in Form von Pfropfen in den vorderen Theil der Röhre hineinschiebt, leisten hier vortreffliche Dienste; wir verdanken Herrn Akademiker Hess in Petersburg diese, für Stickstoffbestimmungen sehr wichtige, Verbesserung.

Wir erhielten Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniſs von

375	Stickgas	auf	902	Kohlensäure, ferner von
381	—	—	874	—
817	—	—	1954	—
511	—	—	1264	—
2084	Stickgas	auf	4994	Kohlensäure.

Das Mittel dieser Verbrennungen gibt das Verhältniſs des Stickgases zur Kohlensäure wie 1 : 2,39.

Dem Atomverhältniſs nach enthält mithin das Murexid auf 12 At. Kohlenstoff 10 At. Stickstoff. Dr. Kodweis erhielt

(Pogg. Annal. Bd. 19, S. 15) bei der Verbrennung mit Kupferoxyd das Volumverhältniſs des Stickgases zur Kohlensäure wie 1 : 2,6 in den letzten Röhren wie 1 : 2,5.

I.	0,492	lieferten	0,138	Wasser	und 0,612	Kohlensäure.
II.	0,5715	—	0,157	—	— 0,701	—
III.	0,438	—	0,121	—	— 0,546	—
IV.	0,7215	—	0,195	—	— 0,890	—
V.	0,620	—	0,1575	—	— 0,755	—

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	34,425	33,900	34,453	34,093	33,507
Stickstoff	33,120	32,813	33,140	32,813	32,624
Wasserstoff	3,115	3,044	3,066	3,000	2,808
Sauerstoff	29,340	30,343	29,341	30,094	31,161
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Hieraus ergibt sich folgende theoretische Zusammensetzung:

12	At.	Kohlenstoff	917,220	34,26
10	—	Stickstoff	885,200	33,06
12	—	Wasserstoff	74,877	2,79
8	—	Sauerstoff	800,000	29,89
1	—	Murexid	2677,297	100,00

Wir sind in Betreff der theoretischen Zusammensetzung lange in Zweifel gewesen, welche Formel wir als die vorzugsweise annehmbare zu wählen hätten, denn es bieten sich in der That mehrere dar, welche das durchaus anomale Verhalten dieses Körpers bei seiner Zersetzung mit Säuren und Alkalien erklären. Wir haben diejenige vorgezogen, welche aus unsern Analysen unmittelbar entwickelt werden kann, und hoffen, unsere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit durch positive Thatsachen begründen zu können.

Wir bemerken zuvörderst, daſs das Murexid kein Ammoniaksalz im gewöhnlichen Sinne ist, sondern daſs es in die

Klasse der Amide gehört, aber eine Art repräsentirt, von der bis jetzt kein Analogon existirt. Die Frage über seine wahre Formel wäre mit der gröſsten Leichtigkeit zu lösen, wenn es durch seine Zerlegung nur zwei Produkte, wie es bei den Amiden gewöhnlich ist, liefern würde, allein es gehen aus seiner Zersetzung nicht weniger wie fünf Produkte hervor, welche selbst wieder durch die zur Zersetzung dienenden Körper eine Veränderung erleiden und Veranlassung zur Entstehung von secundären Produkten geben.

Wir wollen diese Zersetzungen beschreiben, ehe wir die theoretische Zusammensetzung einer Discussion unterwerfen.

Wenn man Murexid in kochendem Wasser löst, und diese Auflösung mit Salz- oder Schwefelsäure vermischt, so scheiden sich sogleich oder nach einigen Augenblicken weiſse, gelblichweiſse oder röthliche, perlmutterglänzende Blättchen ab, welche Prout *Purpursäure* genannt hat; wir bezeichnen diesen Körper mit *Murexan*, da der Name Purpursäure eine falsche Vorstellung von seiner Natur gibt.

Murexan.

Man erhält das Murexan ebenfalls, wenn man Murexid in Aetzkalilauge löst, so lange kocht, bis die tief indigblaue Farbe verschwunden ist, und diese Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure gieſst.

Durch Wiederauflösung dieses Körpers in Kalilauge und Fällung mit einer Säure erhält man ihn rein; in diesem Zustande stellt er ein sehr leichtes, lockres, seidenglänzendes Pulver dar, was sich an ammoniakhaltiger Luft röthet; es ist im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure ohne bemerkbare Veränderung und daraus fällbar durch Wasser; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, ohne sie zu neutralisiren. Frisch gefällt hat das Murexan eine groſse Aehnlichkeit mit Uramil, allein es

unterscheidet sich davon völlig, sowohl durch sein Verhalten, als durch seine Zusammensetzung.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd erhielten wir Stickgas und Kohlensäure in folgenden Verhältnissen:

I.	328	Vol. Stickgas	auf	1017	Vol.	Kohlensäure.
II.	123	—	—	371	—	—
III.	293	—	—	933	—	—

Die erste Analyse gibt das Verhältniſs wie 1 : 3,1; die zweite genau wie 1 : 3, die dritte wie 1 : 3,1.

Dr. Kodweis erhielt (Pogg. a. a. O. S. 18) in den ersten Röhren das Verhältniſs wie 1 : 3, in den letzten wie 1 : 2,8. Wir schlieſsen aus diesen übereinstimmenden Resultaten, daſs das Murexan Stickstoff und Kohlensäure im Atomverhältniſs von 6 At. Kohlenstoff auf 4 At. Stickstoff enthält.

I. 0,496	Murexan	lieferten	0,603	Kohlensäure u.	0,166	Wasser.
II. 0,243	—	—	0,298	—	0,083	—
III. 0,550	—	—	0,648	—	0,184	—
IV. 0,430	—	—	0,516	—	0,145	—

Das Murexan der vierten Analyse war aus Kali gefällt, trocken in concentrirter Schwefelsäure gelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	33,614	33,900	32,571	33,181
Stickstoff	25,723	25,723	25,723	25,723
Wasserstoff	3,711	3,795	3,716	3,670
Sauerstoff	37,052	36,582	37,990	37,426
	100,000	100,000	100,000	100,000

Die theoretische Zusammensetzung hieraus berechnet ist folgende:

6 At.	Kohlenstoff	458,61	33,64
4 —	Stickstoff	354,08	25,97
8 —	Wasserstoff	49,91	3,66
5 —	Sauerstoff	500,00	36,73
1 At.	Murexan	1362,60	100,00

Das Murexan ist, wie erwähnt, nicht das einzige Produkt der Zersetzung des Murexids; mit den Säuren, mit denen man es zusammengebracht hat, findet sich als zweites Produkt Ammoniak verbunden, was ebenfalls direct durch Alkalien daraus entwickelt wird. Wenn nach der Zersetzung des Murexids durch verdünnte Schwefelsäure das abgeschiedene Murexan abfiltrirt wird, so hat man eine farblose Flüssigkeit, welche folgendes Verhalten zeigt:

Mit salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, wird es schwärzlich gefärbt, und nach einiger Ruhe scheidet sich metallisches Silber ab, dieſs ist genau das Verhalten einer Flüssigkeit, die eine geringe Menge Alloxantin enthält.

Nach der Abscheidung des Silbers bringt Ammoniak in der noch silberoxydhaltigen Flüssigkeit einen dicken, weiſsen Niederschlag hervor, der beim Kochen gelb wird, ohne sich aufzulösen, sie verhält sich in dieser Beziehung wie eine mit Ammoniak versetzte Alloxanlösung.

Zerlegt man Murexid mit Salzsäure und vermischt die saure Flüssigkeit, nach Abscheidung des Murexans, mit Barytwasser, so wird ein dicker Brei gefällt von hell violetter Farbe; auch hier zeigt diese Farbe die Gegenwart des Alloxantins an, sie ist nicht so dunkel wie von reinem Alloxantin, allein der Niederschlag ist, wie bemerkt, nicht farblos, so wie er sich bei reinem Alloxan zeigt. Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von Murexid Schwefelwasserstoffgas, so wird sie augenblicklich entfärbt, es schlagen sich die seidenglänzenden Blättchen des Murexans nieder und die Flüssigkeit wird jetzt durch Barytwasser unter Ammoniakentwickelung tief violett gefällt; es ist klar, daſs hier das freigewordene Alloxan durch den Schwefelwasserstoff in Alloxantin zurückgeführt wurde.

Kocht man Murexid mit Kalilauge bis die tief indigblaue Farbe verschwunden ist, schlägt durch Salzsäure das Murexan nieder, und neutralisirt nun die Flüssigkeit genau mit Ammo-

niak, so werden Baryt- und Kalksalze damit vermischt nicht niedergeschlagen; setzt man aber zu dieser Mischung Ammoniak, so entstehen dicke, weiſse Niederschläge, welche in vielem zugegossenen Wasser wieder verschwinden. Dieses Verhalten characterisirt den alloxansauren Baryt und Kalk.

Zerlegt man Murexid durch verdünnte Schwefelsäure und vermischt die Flüssigkeit *kalt* mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so wird die Schwefelsäure sowohl als alles Alloxan und Alloxantin bis auf geringe Spuren gefällt. Filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, versetzt sie, um den freien Baryt zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak, und dampft nun, nach der Abscheidung des kohlensauren Baryts, die Flüssigkeit bis zu einem geringen Volumen ein, so erhält man daraus mit Salpetersäure Krystalle von salpetersaurem Harnstoff.

Dampft man die Flüssigkeit, die man durch Zersetzung des Murexids mit Schwefelsäure erhalten hat, bei sehr gelinder Wärme ab, nachdem man sie vorher mit kohlensaurem Ammoniak genau neutralisirt hat, so verliert sich nach einiger Zeit die rothe Farbe, welche sie angenommen hatte, und man erhält eine krystallinische Masse, welche sich als alloxansaures Ammoniak, gemengt mit schwefelsaurem, zu erkennen gibt. Mit Silberauflösung und Ammoniak vermischt, erhält man einen weiſsen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter Aufbrausen schwarz und zu metallischem Silber reducirt wird; die verdünnte Auflösung, mit Chlorcalcium vermischt, gibt erst nach Zusatz von Ammoniak einen weiſsen, schleimigen, in mehr Wasser löslichen, Niederschlag. Als das Resultat dieser Reactionen stellt sich heraus, daſs das Murexid, bei seiner Zersetzung mit Säuren und Alkalien, 5 Produkte liefert, *Ammoniak*, *Murexan*, *Alloxan*, *Alloxantin* und *Harnstoff*.

Man kann sich, diesen Zersetzungsprodukten nach, kaum der Vermuthung enthalten, daſs das Murexid kein einfacher

Körper, sondern eine Verbindung mehrerer Amide ist, allein wenn man die Zusammensetzung des thionursauren Ammoniaks und seine Zersetzungsweise durch Säuren beachtet, so sieht man, dafs die Produkte, welche hierbei entstehen, noch zahlreicher sind, als die des Murexids. Lösen wir in der That thionursaures Ammoniak in Wasser und setzen eine Quantität Säure zu, die nicht hinreicht, um alles Ammoniak zu neutralisiren, dampfen wir die Flüssigkeit nahe beim Siedpunkte ab, so haben wir folgende Erscheinungen: ein Theil des Ammoniaksalzes wird gleich im Anfang zersetzt, es schlägt sich Uramil, correspondirend dem Murexan, nieder, die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und Ammoniak, bei gelindem Abdampfen geht die Zersetzung des übrigen Salzes vor sich, es schlägt sich eine neue Quantität Uramil, es schlägt sich ferner saures thionursaures Ammoniak nieder, allein durch die Wirkung der freien Säure auf dasjenige Uramil, welches gelöst bleibt, entsteht Uramilsäure, durch die Zersetzung der Uramilsäure, Dialursäure, und durch die weitere Zersetzung dieses letzteren Körpers noch zwei andre Produkte, von denen wir das eine als dimorphes Alloxantin bezeichnet haben. Wir haben also hier nicht weniger als *sieben* Produkte aus einem Körper, von dem wir mit der gröfsten Bestimmtheit wissen, dafs er keine Schwefelsäure, sondern schweflige Säure, dafs er demzufolge kein fertiggebildetes Uramil enthält. Mit gleichem Rechte kann man behaupten, dafs keiner der Körper, die wir durch die Zersetzung des Murexids daraus erhielten, als solche darin vorhanden sind, dafs also weder Harnstoff, noch Murexan noch Alloxan etc. darin angenommen werden können. Es ist ein Körper, ähnlich dem thionursauren Ammoniak, von dem man annehmen kann, dafs er eine Säure enthält, die sich nicht isoliren läfst, wie die Thionursäure, sondern die sich im freien Zustande augenblicklich zerlegt, in neue Produkte, die durch die Einwirkung des Kali's und der Säuren eine fortgehende

Veränderung erfahren. Wir werden sogleich einen Versuch anführen, welcher diese Meinung einigermaſsen stützt, allein es ist unmöglich, eine rationelle Formel für die Säure in dieser Verbindung aufzustellen, wir müssen uns darauf beschränken, seine wahrscheinliche Bildung anschaulich zu machen. Wenn man die Zusammensetzung aller Produkte der Zerlegung des Murexids zusammenstellt und 2 Aeq. Ammoniak hinzutreten läſst, so hat man:

1	At.	Alloxan	C_8	N_4	H_8	O_{10}
1	—	Alloxantin	C_8	N_4	H_{10}	O_{10}
1	—	Murexan	C_6	N_4	H_8	O_5
1	—	Harnstoff	C_2	N_4	H_8	O_2
4	—	Ammoniak		N_4	H_{12}	
			C_{24}	N_{20}	H_{46}	O_{27}

Dieſs sind die Elemente von 2 Atomen Murexid und 11 At. Wasser:

2	At.	Murexid	C_{24}	N_{20}	H_{24}	O_{16}
11	—	Wasser			H_{22}	O_{11}
			C_{24}	N_{20}	H_{46}	O_{27}

Hiernach kann das Murexid auf verschiedene Weise entstehen. Aus 1 At. Alloxan, 1 At. Alloxantin und 3 Aeq. Ammoniak kann entstehen 1 Atom Murexid, 1 Aeq. alloxansaures Ammoniak und 8 At. Wasser.

1 At. Alloxan $C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$	=	1 At. Murexid $C_{12}\ N_{10}\ H_{12}\ O_8$
1 At. Alloxantin $C_8\ N_4\ H_{10}\ O_{10}$		1 At. Alloxansäure $C_4\ N_2\ H_2\ O_4$
3 Aeq. Ammoniak $N_6\ H_{18}$		1 Aeq. Amm. $N_2\ H_6$
		8 At. Wasser $H_{16}\ O_8$
$C_{16}\ N_{14}\ H_{36}\ O_{20}$		$C_{16}\ N_{14}\ H_{36}\ O_{20}$

Wir wissen nun, daſs das Murexid kein unmittelbares Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Alloxan und Alloxantin

sein kann, sondern daſs es in Folge einer secundären Zersetzung entsteht, man kann es direct aus Uramil und Silberoxyd hervorbringen und diese Thatsache muſs als die Grundlage der Entwickelung seiner Bildungsweise in allen andern Fällen betrachtet werden.

Wenn zu 2 Atomen Uramil der Sauerstoff von 3 At. Silberoxyd tritt, so entsteht 1 At. Murexid und 1 At. Alloxansäure, oder, was sich hier nicht entscheiden läſst, ½ At. Alloxan.

2 At. Uramil $C_{16}\ N_{12}\ H_{20}\ O_{12}$		=	1 At. Murexid	C_{12}	N_{10}	H_{12}	O_8
3 At. Sauerstoff O_3			1 — Alloxans.	C_4	N_2	H_2	O_4
			3 — Wasser			H_6	O_3
$C_{16}\ N_{12}\ H_{20}\ O_{15}$				C_{16}	N_{12}	H_{20}	O_{15}

Die Flüssigkeit, welche man erhält, nachdem sich in diesem Versuche die Krystalle von Murexid abgesetzt haben, enthält in der That eine Materie, welche die Reactionen des Alloxans und der Alloxansäure zeigt. Es ist unmöglich zu entscheiden, ob nur einer von diesen Körpern oder beide zusammen darin vorhanden sind, denn die Flüssigkeit ist tiefroth, weil sie noch Murexid aufgelöst enthält und Zusatz einer Säure, um es zu zerlegen, bewirkt unter allen Umständen ein Freiwerden von Alloxan, denn dieſs ist, wie wir erwähnt haben, ein Produkt der Zersetzung des Murexids. Ob das Alloxan eine Folge der Entstehung des Murexids ist, kann ebenfalls nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, weil das Silberoxyd auf das Uramil eine ähnliche Wirkung haben muſs, wie die Salpetersäure, die es, wie man weiſs, in Alloxan verwandelt. So viel ist gewiſs, daſs diese Mutterlauge durch Barytsalze nicht gefällt wird, daſs eine Fällung in Gestalt eines durscheinenden, gallertartigen Niederschlags beim Zusatz von Ammoniak hervorgebracht wird, daſs die Flüssigkeit in Silbersalzen nach Zusatz von Ammoniak einen weiſsen Niederschlag hervorbringt, der sich wie die Verbindung verhält, die man unter denselben Umständen aus einer Alloxanlösung erhält; sie wird ferner durch Schwefelwasser-

stoff unter Fällung von Schwefel farblos und enthält alsdann Alloxantin.

Geht man also nach den vorliegenden Thatsachen von dem Gesichtspunkt aus, daſs der Wasserstoff des Uramils es ist, der von dem Sauerstoff des Silberoxyds hinweggenommen wird, so muſs die Wirkung des Alloxans die nemliche seyn. Wir haben gesehen, daſs Alloxan und Ammoniak sich gegenseitig zerlegen in Wasser und in eine gelbe, im Wasser kaum lösliche, Säure, daſs diese Zersetzung jedenfalls auf einer Reduktion des Wasserstoffs des Ammoniaks, auf Kosten des Sauerstoffs des Alloxans, beruht.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks und der Ammoniaksalze auf Alloxantin wird Uramil, als das Produkt, was allein hier ins Auge gefaſst werden muſs, hervorgebracht, bei Gegenwart von Ammoniak löst sich dieses Uramil auf, die Flüssigkeit ist farblos, seine Verwandlung in Murexid erfolgt durch den Sauerstoff des Alloxans, was man hinzubringt; für sich würde das Alloxan mit Ammoniak mykomelinsaures Ammoniak hervorbringen, in der Auflösung des Uramils gibt es seinen Sauerstoff an dieses ab, und geht ohne Zweifel in Dialursäure über.

Wenn diese Schlüsse sich der Wahrheit nähern, so erscheint das Freiwerden des Alloxans oder der Alloxansäure, bei der Einwirkung des Silberoxyds auf Uramil, hindernd auf die Entstehung des Murexids; bei einer gewissen Concentration muſs das gebildete Murexid durch die freie Säure wieder zerstört werden, dieſs ist in der That der Fall. Es folgt ferner aus dieser Ansicht, daſs die Menge des Murexids in einem sehr bemerkbaren Verhältniſs wachsen muſs, wenn man der Flüssigkeit, nemlich der Mischung von Wasser, Silberoxyd und Uramil, von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zusetzt. Auch dieser Schluſs hat sich vollkommen bestätigt, und dieſs führte uns nun zu einer Bereitungsmethode dieses merkwürdigen Produkts, welches an Schönheit alles übertrifft, was die Chemie darbietet,

zu einem Verfahren, was unter allen Umständen gelingt und die reichlichste Ausbeute liefert.

Man vertheilt gleiche Theile Uramil und gewöhnliches rothes Quecksilberoxyd in 24 bis 30 Th. Wasser, setzt dieser Mischung etwas Aetzammoniak zu und erhitzt sie nun langsam zum Sieden, hat man z. B. von jedem 2 Grammen genommen, so sind einige Tropfen Ammoniak hinreichend. Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine intense Purpurfarbe an, beim Siedpunkte ist sie undurchsichtig und erhält eine dickliche Beschaffenheit, man filtrirt, nachdem sie einige Minuten im Sieden erhalten worden war. Gewöhnlich schwimmen in der Flüssigkeit noch unzerlegte Flocken von Uramil, welche auf dem Filter bleiben, man spült sie mit Wasser in das Gefäſs zurück, und erhitzt sie aufs neue mit etwas Quecksilberoxyd, unter Zusatz von Ammoniak, wo man eine etwas weniger stark gefärbte Flüssigkeit erhält, die aber, wie die erste, nach dem vollständigen Erkalten, eine Menge Krystalle von Murexid absetzt. Ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der nahe kalt gewordenen Flüssigkeit befördert meistens die reichlichere Bildung der Krystalle.

Zu den Beweisen, welche uns bestimmten, die gegebene Formel des Murexids für den wahren Ausdruck seiner Zusammensetzung zu halten, können wir noch einige andere fügen, auf die wir weniger Werth legen, weil sie eine mehr hypothetische Grundlage haben; es ist dieſs nemlich das Verhalten des Murexans zum Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Ammoniak und das einer Auflösung von Uramil in Kalilauge, ebenfalls zum Sauerstoff der Luft. Murexan löst sich, namentlich in frisch gefälltem noch feuchtem Zustande, mit grosser Leichtigkeit in wässrigem Ammoniak, die Auflösung ist vollkommen farblos, wird aber sogleich roth, wenn sie der Luft ausgesetzt wird; die Röthung nimmt von oben nach unten zu, zuletzt wird die Flüssigkeit tief purpurroth und beim

Verdampfen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur setzt sie eine Menge wohlausgebildeter Krystalle von Murexid ab, ohne daſs man sonst ein anderes Produkt bemerkt.

Wenn man die Formel des Murexans doppelt nimmt und 1 Aeq. Ammoniak und 3 At. Sauerstoff hinzuaddirt, so hat man folgende Verhältnisse:

$$\begin{array}{llll} C_{12} & N_8 & H_{16} & O_{10} \\ & N_2 & H_6 & O_3 \\ \hline C_{12} & N_{10} & H_{22} & O_{13} \end{array}$$

Man hat darin die Elemente eines Atoms Murexid und 5 At. Wasser.

$$\begin{array}{lllll} C_{12} & N_{10} & H_{12} & O_8 & \text{1 At. Murexid} \\ & & H_{10} & O_5 & \text{5 — Wasser} \\ \hline C_{12} & N_{10} & H_{22} & O_{13} & \end{array}$$

Wir haben uns durch directe Versuche überzeugt, daſs die Auflösung des Murexans in Ammoniak mit groſser Begierde Sauerstoff absorbirt, 20 Kubikcentimeter einer solchen Auflösung verschluckten in zwei Stunden über 179 Kubikcentimeter Sauerstoff; es ist nun merkwürdig, daſs in reinem Sauerstoffgas die Färbung nach kurzer Zeit wieder verschwindet, daſs man demnach kein Murexid aus dieser Auflösung erhält, an seiner Stelle findet sich ein Ammoniaksalz, was alle Eigenschaften des oxalursauren Ammoniaks besitzt, dessen Bildung sich mit der gröſsten Leichtigkeit erklärt, da die Oxalursäure sich von dem Murexan nur dadurch unterscheidet, daſs sie 3 At. Sauerstoff mehr, alle übrigen Elemente aber in gleicher Menge enthält.

Der Entstehung des Murexans bei der Zersetzung des Murexids läſst sich vielleicht in sofern eine Erklärung unterlegen, als die Elemente von 1 At. Alloxantin und 2 Aeq. Ammoniak zur Bildung von 1 At. Murexan, 1 At. Harnstoff und 3 At. Wasser Veranlassung geben können.

$$\left.\begin{array}{ll}1\text{ At. Alloxantin} & C_8N_4H_{10}O_{10}\\ 4\text{ — Ammoniak} & N_4H_{12}\\ \hline & C_8N_8H_{22}O_{10}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}1\text{ At. Murexan} & C_6N_4H_8\ O_5\\ 1\text{ — Harnstoff} & C_2N_4H_8\ O_2\\ 3\text{ — Wasser} & H_6\ O_3\\ \hline & C_8N_8H_{22}O_{10}\end{array}\right.$$

Das Uramil enthält ferner die Elemente von Murexan, Cyan und Wasser. Wir führen diese Verbindungen nur deſshalb hier an, weil wir gefunden haben, daſs das nach dem Kochen des Uramils mit Silberoxyd zurückbleibende schwarze Silber-Pulver, selbst nach dem längsten Auswaschen, nach dem Trocknen und Erhitzen verpufft, genau wie cyansaures Silberoxyd und dabei den starken durchdringenden Geruch der Cyansäure entwickelt. Wir haben aber gesehen, daſs bei Zerlegungen dieser so wandelbaren Stoffe, zwei und mehr Erklärungen eines und desselben Vorgangs richtig seyn können, ohne daſs dadurch das Endresultat ein anderes wird. Im Grunde wird dadurch der Vorgang nicht deutlicher, als er sich aus der obigen Auseinandersetzung von selbst ergibt.

Das Murexan ist ein Zersetzungsprodukt des Murexids, ob es darin fertig gebildet vorhanden ist, oder erst in dem Moment der Zersetzung entsteht, sind beides Voraussetzungen, von denen kein Beweis geführt werden kann.

Der andere Versuch, den wir erwähnen wollten, ist folgender: Löst man Uramil in verdünnter heiſser Kalilauge bis zur Sättigung auf, so erhält man unter etwas Ammoniakentwickelung eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die schneller noch wie eine Indigküpe Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich tief purpurroth, beinahe violett färbt.

Läſst man diese Flüssigkeit über Nacht an der Luft stehen, so findet man sie mit einer groſsen Menge goldgrünglänzender Prismen angefüllt, welche dem Murexid ausnehmend ähnlich sind. Die Krystalle sind aber härter und durchscheinender, wie die des Murexids, sie hinterlassen nach dem Erhitzen einen alkalischen Rückstand, so daſs es demnach scheint,

als ob Kalium dem Ammonium des Murexids substituirt worden wäre; dieſs ist der einzige Beweis für die Meinung, daſs das Murexid ein Ammoniaksalz seyn könnte, obwohl es in allen übrigen Fällen nur mit den Amiden verglichen werden kann. Die Kalilauge, aus der sich diese Krystalle absetzen, ist neutral, sie enthält dem ganzen Verhalten nach mesoxal- oder alloxansaures Kali.

Wir haben uns Mühe gegeben, das wahre Atomgewicht des Murexids aus der Menge des Murexans festzusetzen, was man daraus bei der Zerlegung des ersteren durch Säuren erhält, allein jeder Versuch gab so groſse Differenzen, daſs wir sie als die Hauptstützen der Meinung ansehen, nach welcher das Murexan erst in dem Augenblick entsteht, wo das Murexid mit einer Säure oder einem Alkali zusammenkommt, wo dann die Concentration der Säure, Verdünnung und Temperatur der Flüssigkeit auf die Menge des abgeschiedenen Murexans von Einfluſs seyn muſs.

Von 0,801 trocknem Murexid, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, erhielten wir 0,246 Murexan.

Ferner von 0,670 trocknem Murexid, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, erhielten wir 0,315 Murexan.

Nach dem ersten Versuch erhielten wir von 100 Theilen Murexid 30, nach dem andern 46 Theile Murexan, es ist unmöglich, beide mit einander in Einklang zu bringen. Die Auflöslichkeit des Murexans in der sauren Flüssigkeit kann die Ursache der Abweichung nicht seyn, denn nach dem Kochen in 180 Theilen einer verdünnten Schwefelsäure von gleicher Concentration wie die, welche zur Zersetzung diente, verloren 0,792 Grm. Murexan nur 0,027 Grm.

Bei der trocknen Destillation des thionursauren Bleis, des Alloxans und Alloxantins entstehen neben Harnstoff noch

einige neue krystallinische Produkte; wir haben ferner beim Kochen der Harnsäure mit Manganoxyd, eine eigenthümliche krystallinische Substanz erhalten, deren genaueres Studium wir uns in der Fortsetzung dieser Versuche vorbehalten. Diese Fortsetzung wird überdieſs die Beschreibung des Verhaltens der Harnsäure zum Chlor zum Gegenstande haben; wir bemerken vorläufig, daſs als Hauptprodukte der hierbei vorgehenden Zersetzung unter andern ebenfalls Alloxan, Alloxantin, Parabansäure und Kleesäure wieder auftreten.

Die vorhergehenden Versuche scheinen uns in Beziehung auf die Zersetzung, welche die Harnsäure durch Salpetersäure erfährt, keine Frage ungelöst zu lassen.

Die Harnsäure löst sich in verdünnter Salpetersäure auf, durch gegenseitige Zersetzung von Harnstoff mit salpetriger Säure entsteht Kohlensäuregas und Stickgas, die sich entwikkeln, auf der andern Seite bleibt eine gewisse Quantität Ammoniak, verbunden mit Salpetersäure, in der Flüssigkeit. Die Auflösung enthält neben diesem Ammoniak, *Alloxantin*, Harnstoff und freie Salpetersäure.

Wird die Flüssigkeit weiter erwärmt, so verwandelt sich das Alloxantin in Alloxan, auf Kosten des Sauerstoffs der freien Salpetersäure.

Ein Theil des gebildeten Alloxans zerlegt sich, ebenfalls auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, in 2 At. Kohlensäure und Parabansäure.

Ein anderer Theil desselben verwandelt sich in *Oxalursäure*. Eine Portion Oxalursäure zerlegt sich in Kleesäure und Harnstoff.

Neutralisirt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so beobachtet man folgende Erscheinungen:

Wenn Alloxantin in der Flüssigkeit vorherrschend zugegen ist, so entsteht durch die Reaction des salpetersauren Ammoniaks auf einen Theil desselben, Uramil was niederfällt, eine

andere Portion zerlegt sich bei Gegenwart von Ammoniak und Alloxan in Murexid, was sich gemengt mit Uramil in Krystallen absetzt. Ist Alloxan in der Flüssigkeit in überwiegender Menge zugegen, so entsteht auf der einen Seite ebenfalls Murexid, auf der andern wird durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das freie Alloxan, mykomelinsaures Ammoniak gebildet, was als *gelatinöser Niederschlag* den Krystallen des Murexids beigemischt ist. Bei der Neutralisation der Auflösung mit Ammoniak geht die Parabansäure in Oxalursäure über, man erhält bei fortgesetztem Abdampfen oxalursaures, kleesaures, salpetersaures Ammoniak und Harnstoff. Bei dem Abdampfen der Harnsäurelösung für sich wird die saure Flüssigkeit neutral, es entwickelt sich zuletzt Ammoniak. Durch die Oxydation eines Theils des Alloxans auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure wird auf der *einen Seite* salpetrige Säure, auf der andern Kohlensäure frei, die salpetrige Säure zerlegt sich fortwährend mit dem freien Harnstoff in der Auflösung in Stickgas und kohlensaures Ammoniak, welches letztere nach und nach die freie Salpetersäure vollkommen sättigt. *)

Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd;

von *Denselben.*

Der Stein, mit dem wir die nachstehenden Versuche anstellten, war im Jahr 1816 von Hofr. Langenbeck bei der Operation des Steinschnitts gefunden, und an Stromeyer

*) Wir halten es für unsere Pflicht, zu erwähnen, daſs uns in dieser langen und mühevollen Untersuchung Herr Will, ein junger Chemiker, dessen Sorgfalt und Genauigkeit in allen chemischen Arbeiten, namentlich aber in analytischen, ich schon mehrmals in den Annalen anzuerkennen Gelegenheit hatte, sehr nützliche und wesentliche Dienste geleistet hat, wofür wir ihm öffentlich unseren Dank ausdrücken wollen. J. L.

zur Untersuchung übergeben, der entschieden erklärte, daſs er aus Marcet's Xanthicoxyd bestehe. Aber auſser in seinen Vorlesungen über Thierchemie hat Stromeyer hierüber niemals etwas bekannt gemacht; die von Marcet mitgetheilten Angaben *) sind daher die einzige Notiz geblieben, welche über diese seltene Substanz bekannt geworden ist.

Das jetzt noch vorhandene, in der Sammlung von Hofr. Langenbeck befindliche Stück Stein mag ohngefähr die grössere Hälfte des ganzen Steins betragen und wiegt über 11 Gramm, der Stein war also sehr viel gröſser als der von Marcet beschriebene. Seine Oberfläche ist theilweise hellbraun, glatt und glänzend, theilweise erdig und weiſslich. Im Bruche hat er eine bräunliche Fleischfarbe. Er besteht aus concentrischen, ablösbaren Lagen, ohne faseriges oder krystallinisches Gefüge, und hat einen deutlichen, von der übrigen Masse aber, wie es scheint, nicht verschiedenen Kern. Seine Härte ist ungefähr die der dichteren Harnsäure-Steine. Beim Reiben und Schaben bekommt er Wachsglanz.

Sein chemisches Verhalten ist ganz so, wie es von Marcet angegeben worden ist, und seine ausgezeichnetste Reaction, wodurch er sich sogleich von Harnsäure-Steinen unterscheidet, besteht darin, daſs er von heisser Salpetersäure ohne Gasentwickelung aufgelöst wird, und daſs diese Auflösung beim Verdunsten eine lebhaft citrongelbe Masse zurückläſst, die von Wasser licht-, aber von kaustischem Kali mit einer tiefrothgelben Farbe aufgelöst wird. Das characteristische Purpurroth, welches die Harnsäure mit Salpetersäure gibt, ist mit dieser Steinsubstanz auf keine Weise hervorzubringen.

Wiewohl dieser Stein nur aus Xanthic-Oxyd gebildet ist, so konnte dieses doch kleine Mengen der Bestandtheile des

*) An essay on the chemical history and med. treatment of calculous disordres, by Alex. Marcet. London 1817, p. 95.

Harns eingeschlossen enthalten, von denen wir es, um damit die genaue Elementaranalyse vornehmen zu können, zu befreien suchten. Wir lösten daher das Pulver in kaustischem Kali auf. Die Auflösung hatte eine dunkle, bräunlich gelbe Farbe, mit einem Stich ins Grünliche, ohngefähr wie Galle. In die Auflösung wurde gewaschenes Kohlensäuregas bis zur Bildung von Bicarbonat geleitet; das Xanthic-Oxyd schied sich dabei als ein weiſses Pulver vollständig ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildete es äuſserst harte Stücke von blaſs gelblicher Farbe, die beim Reiben, wie der Stein, wachsglänzend wurden. Es enthielt keine Spur von Kali, und dadurch unterscheidet es sich wesentlich von der Harnsäure; denn sättigt man die Auflösung dieser letzteren in Kali mit Kohlensäuregas, so wird nicht reine Harnsäure, sondern harnsaures Kali ausgeschieden, welche anfangs eine gallertartige, durchscheinende Masse bildet, und später erst pulverförmig zusammensinkt, während zugleich eine bedeutende Menge davon im gebildeten Bicarbonat aufgelöst bleibt.

Im Uebrigen verhält sich das so gereinigte Xanthic-Oxyd wie der Stein selbst. Es besitzt eine gewisse, jedoch nur sehr schwache Affinität zu Basen. In Ammoniak ist es leichter löslich als die Harnsäure. Beim Verdunsten hinterläſst die Auflösung eine gelbliche, abgeblätterte Masse, die etwas Ammoniak enthält. Die Auflösung des Xanthic-Oxyds in Kali wird nicht durch Salmiak gefällt, wie es bei der Harnsäure der Fall ist; erst dann, wenn das in der Auflösung frei gewordene Ammoniak verdunstet, scheidet sich das Xanthic-Oxyd pulverförmig ab.

In Salpetersäure löst es sich erst beim Erwärmen, ohne Gasentwickelung, und ungleich langsamer als die Harnsäure auf. Was die bei Verdunstung der Auflösung zurückbleibende citrongelbe Substanz ist, müssen wir künftigen Untersuchungen zur Ausmittelung überlassen. Aus der rothgelben Auflösung in Kali wird sie durch Salmiak wieder mit gelber Farbe gefällt.

Mischt man zu dieser Auflösung unterchlorigsaures Natron, so wird sie, unter Stickgasentwickelung, entfärbt, nachdem zuvor, jedoch nur sehr vorübergehend, eine ganz dunkle Färbung, gemischt aus Blau, Braun und Gelb, entstanden war.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Xanthic-Oxyd mit gelblicher Farbe löslich; durch Wasser wird es daraus nicht gefällt; — ebenfalls eine Verschiedenheit von der Harnsäure.— In Salzsäure und Oxalsäure ist es nicht, oder nur sehr wenig löslich; ein Verhalten, wodurch es sich, unter anderem, von dem sogenannten Cystic-Oxyd unterscheidet.

Bei der zerstörenden Destillation verhält es sich in sofern der Harnsäure ähnlich, als es dabei viel Blausäure erzeugt; aber das sich dabei entwickelnde Empyreuma hat einen anderen, thierischen Geruch, ähnlich wie von destillirtem Horn. Zugleich bildet sich ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak, aber kein Harnstoff.

Wenn noch ein Zweifel über die Eigenthümlichkeit dieser Substanz obwalten konnte, so ist er durch die Elementaranalyse vollkommen beseitigt worden. Sie hat das interessante Resultat gegeben, daſs diese Substanz die Zusammensetzung der Harnsäure hat, aber minus 1 At. Sauerstoff; beide können also, wenn man will, als zwei verschiedene Oxydationsstufen von einem und demselben Radikal betrachtet werden. Daher glauben wir auch, statt des weniger systematischen Namens Xanthic-Oxyd, den Namen *Harnoxyd* dafür in Vorschlag bringen zu dürfen.

0,2215 Gr. Harnoxyd, bei 100° getrocknet, gaben 0,599 Gr. Kohlensäure und 0,112 Gr. Wasser. Die qualitative Analyse des erhaltenen Gemenges von Stickgas und Kohlensäuregas gab ferner diese Gase in dem relativen Volumverhältniſs wie 178 : 451,5 = 1 : 2,5. Demnach hat das Harnoxyd folgende Zusammensetzung:

		gefunden	berechnet
5 At. Kohlenstoff	382,175	39,28	39,86
4 — Stickstoff	354,080	36,35	36,72
4 — Wasserstoff	24,959	2,95	2,60
2 — Sauerstoff	200,000	21,42	20,82
1 At. Harnoxyd =	961,214	100,00	100,00

Seine Formel ist also $C_5\ N_4\ H_4\ O_2$ oder $C_5\ N_4\ H_4 + O_2$, wenn man die Harnsäure durch $C_5\ N_4\ H_4\ O_3$ ausdrükken will. Es möchte übrigens nicht zu bezweifeln seyn, daſs diese Substanz zuweilen einen Bestandtheil des Harns ausmache, ohne sich gerade als Concretion daraus abzusetzen, und es würde dann von groſsem Interesse seyn, die Umstände kennen zu lernen, unter denen ihre Bildung, wahrscheinlich an der Stelle der Harnsäure, stattfindet.

Ueber salzsaures Thein;

von *C. Herzog* in Braunschweig.

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Bei der Bereitung des salzsauren Theins darf die concentrirte Salzsäure weder mit Wasser noch mit Alkohol verdünnt werden, weil in diesem Falle das Thein gröſstentheils als Hydrat herauskrystallisirt; das Auswaschen der Krystalle kann nur mit Aether geschehen. Sie verlieren, namentlich in warmer Luft, leicht etwas Salzsäure und bekommen dadurch ein verwittertes Ansehen; ein Paar Tropfen Aether in dem Gefäſse verhindern dieſs ziemlich.

Das krystallisirte salzsaure Thein besteht nach einigen damit angestellten Analysen im Mittel aus 86,02 Thein und 13,98 Salzsäure; es enthält kein Wasser. Das Atomgewicht ist demnach 2799,07, mithin enthält die Verbindung auf 1 Aeq. Thein 1 Aeq. Salzsäure.

Die von **Mulder** angegebene Absorption des salzsauren Gases vom Thein entspricht der doppelten Menge Salzsäure, welche ich in der krystallisirten Verbindung gefunden habe; es scheint mir daher nicht unwahrscheinlich, daſs sich das Thein in 2 bestimmten Verhältnissen mit Salzsäure verbindet.

Das salzsaure Thein verliert zwar, wie oben bemerkt, schon an der Luft Salzsäure, jedoch ist die völlige Zersetzung selbst beim Hinüberleiten von trockener, heiſser Luft nicht so rasch auszuführen, als man nach den Bemerkungen von **Mulder** schlieſsen sollte; selbst nach sechsstündigem, unausgesetztem Durchströmen gelang es nicht, die Salzsäure ganz vollständig zu entfernen.

Auch mit Schwefelsäure habe ich eine krystallisirte Verbindung dargestellt, und bin so frei, davon, wie vom salzsauren Thein, eine Probe beizulegen, da ich jedoch bis jetzt dieselbe in zu geringer Quantität dargestellt habe, um damit Versuche in Bezug auf das Atomgewicht anstellen zu können, so erlaube ich mir demnächst die Resultate hierüber mitzutheilen und hoffe durch die Analyse abermals das Atomgewicht des Theins zu bestätigen. Das schwefelsaure Thein krystallisirt übrigens nicht so rasch, als das salzsaure Thein, jedoch muſs bei letzterem die Flüssigkeit auch durch gelindes Abdampfen gehörig concentrirt seyn. *)

Das Caffein, welches nach der Elementaranalyse der Hrn. **Jobst** und **Mulder** mit dem Thein gleiche Zusammensezzung hat, verhält sich auch in dieser Beziehung mit dem Thein völlig analog, und ich erlaube mir, Ihnen binnen Kurzem auch davon die Resultate der Analyse mitzutheilen, die vielleicht nicht ganz ohne Interesse sind.

*) Die von Hrn. **Herzog** dargestellten Salzverbindungen des Theins sind von groſser Schönheit, namentlich sind die Krystalle des salzsauren Salzes ausgezeichnet durch ihre Gröſse (½ Zoll) und Regelmäſsigkeit. J. L.

Ueber das Vorkommen des Broms und einer geringen Spur Jod in den eingesalzenen Häringen (Clupea harengus);

von Apotheker *L. Jonas* in Eilenburg.

Die Entdeckung vom Vorkommen des Jods im Berger-Leberthran von Apotheker Hopfer de l'Orme in Hanau, mitgetheilt in diesen Annalen XXI. §. 73, bestätigt durch C. Hausmann (Annalen XXII. §. 170 Jahrg. 1837) und die gekrönte Preisschrift von J. S. Sarphati in Leyden über das Vorkommen des Jods in den Bewohnern des Meeres, im Auszuge von C. Marquart in Buchners Repertorium Bd. IX. Heft 3. N. 27. v. J. wiedergegeben, führten mich auf die Untersuchung, ob auch Jod in den als *allgemeines* Nahrungsmittel, auch als Heilmittel, von Siemerling empfohlenen Häringen, vorfindlich sey.

Ein Bromgehalt wurde präsumirt, da jedem Küchen- und Meersalz dieser nicht abgehen soll, welcher nur auf diesem Weg den eingesalzenen Fischen zugeführt seyn könnte; es muſs daher eigentlich eine solche Ermittlung demjenigen überlassen bleiben, welchem frische Häringe zu Gebote stehen. Dennoch schien mir dieser Gegenstand interessant und es wurden zu diesem Zwecke einige Dutzend Häringe schottischer Abstammung so lange mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis der Geschmack die Abwesenheit von Küchensalz anzeigte. Die Fische wurden zerschnitten in einen irdenen Topf eingepackt und mit etwas kohlensaurem Natron bestreut, über mäſsigem Feuer verkohlt.

Eine Quantität dieser Kohle wurde gegen das Ende ihrer Bildung stärker erhitzt, geglüht, wobei sich Bromdämpfe zeigten, grade so wie wenn Meerschwämme bei erhöhter Temperatur verkohlt, Jod entwickeln.

Die von den so behandelten Häringen erzielte Kohle wurde nun durch Kochen mit Wasser ausgelaugt, die erhaltenen Flüssigkeiten eingeengt und die hervorgehende Salzmasse sowohl mit Salpetersäure als Chlorwasser und Kattun, der mit Stärkehydrat getränkt war, weiter untersucht, wo sich die Gegenwart von Brom, aber nicht die des Jods, nachweisen lieſs. Um das Letztere näher zu erforschen, wurde die bekannte Methode eingeschlagen; zu diesem Zwecke ward ein anderer Theil des Salzes mit Alkohol erschöpft, Letzterer verflüchtigt und der Rückstand, welcher die Anwesenheit von einer animalischen Substanz zeigte, in eine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen war, gethan und mit Schwefelsäure übergossen erhitzt, wo am offenen Theile der Röhre das darüber angebrachte Stärkehydrat eine höchst geringe, doch deutlich bemerkbare Jodbläuung zeigte.

Der Rest der Salzmasse wurde bestimmt nach den bekannten Verfahren das Brom näher zu ermitteln, nemlich in einer geringen Menge Wasser gelöst und mit einer Schichte Schwefeläther bedeckt, wo mittelst eines Stromes Chlorgas baldige Färbung des Aethers von aufgenommenem Brom sich herausstellte, welcher von der Salzlauge geschieden mit kaustischer Lauge geschüttelt und das erzeugte Bromkalium festgestellt wurde.

Ob nun ein Bromgehalt in den ungesalzenen Häringsfischen sich auch vorfindet, müssen spätere Untersuchungen lehren, nach dem Quantum des ermittelten Broms zu schlieſsen, unterliegt dieſs keinem Zweifel.

Zweite Abtheilung.

Physiologie.

Chemische Forschungen über das menschliche Blut;

von *Louis-René Le Canu.*

(Schluſs.)

Vierte Abtheilung.

Untersuchung des venösen Blutes in verschiedenen pathologischen Zuständen.

Die Farbe eines im normalen Zustande lebhaft rothen Blutes ist noch lebhafter und heller roth bei entzündlichen Fiebern, fast schwarzroth in der epidemischen Cholera, dem Scorbut, den schweren Fiebern; Andral sah es selbst nach und nach rosenroth, grau und schwärzlich in dem typhösen Fieber werden.

Der zugleich süſsliche und salzige Geschmack war, nach Lauer, rein salzig bei zwei syphilitischen Frauen, säuerlich bei Rachitischen; bei Cholerischen erschien er mir fade, ohne Beimengung von salzigem Geschmack.

Die Dichtigkeit des gesunden Blutes, die nach Haller im Mittel = 1,0527, nach Denis = 1,059 ist, ist im kranken Blute bald gröſser bald geringer. Sie wächst in den entzündlichen Krankheiten, gewissen Phlegmasien, oder anderen sthenischen Affectionen, der Cholera-morbus, gewissen Wassersuchten und Flüssen; sie wird geringer im Scorbut, putriden Krankheiten, verschiedenen Cachexien, als Diabetes, Scrofeln, Bleichsucht, bei reichlichen und anhaltenden Hämorrhagien, adyna-

mischen und putriden Affectionen, dem Typhus, complicirten, bösartigen Exanthemen.

Der eigenthümliche fade, eckelerregende Geruch des gesunden Blutes ist ganz verschieden beim Scorbut und bösartigen, putriden Fiebern. Immer scheidet sich das, bei seinem Austritt aus der Vene flüssige, normale Blut nach einigen Minuten in Serum und in Blutkuchen; das kranke Blut gerinnt bisweilen noch schneller, bisweilen bleibt es unbestimmt lange flüssig oder setzt nur eine Art dunkelbraunen oder schmutzig grauen Breis ab, der eher Eiter als Blut gleicht. Es gerinnt schneller bei Vollblütigkeit, entzündlichen Krankheiten, langsamer bei bösartigen Fiebern, Scorbut und anderen Cachexien und gewissen Asphyxien.

Das Volum, die Consistenz des Blutkuchens, das Volum, die Farbe, der Grad der Durchsichtigkeit des Serums, weichen in verschiedenen Krankheiten unendlich ab. Der Blutkuchen ist bei Vollblütigen und in entzündlichen Krankheiten voluminös und consistent; bei asthenischen oder putriden Affectionen, Scorbut, Typhus ist er klein, weich und diffluent; bei bösartigen complicirten Affectionen setzt sich ein schwärzliches, pulveriges Sediment ab.

Das Serum dagegen ist im Vergleich zum Blutkuchen, nach Reil, Meckel, Kreysig und anderen sehr reichlich in Folge bedeutender Hämorrhagien, bei hypochondrischen, mit Hämorrhoiden behafteten Individuen, bei Schwäche- und Herzkrankheiten; es ist dunkelgelb bei Gelbsucht, citrongelb bei entzündlichen Krankheiten, trüb und weiſslich bei Peritonitis der Frauen; bisweilen gleicht es selbst ganz der Milch und constituirt so zu sagen allein die Blutflüssigkeit.

Im pathologischen Zustande ist der Blutkuchen oft von einer Speckhaut bedeckt; man bemerkt sie namentlich bei Vollblütigkeit, Schwangerschaft, etwas intensen Inflammationen der serösen Häute und der Gelenke, in intermittirenden Fie-

bern, dem gelben Fieber, beim Beginn von Hämorrhagien und selbst activen Wassersuchten, in der entzündlichen Varietät des Scorbuts, bisweilen bei Syphilis und der Wassersucht. Im gesunden Zustande zeigt sie sich nicht.

Endlich findet man bisweilen an der Stelle des Blutes in den Gefäſsen nur eine mehr oder weniger consistente, krümliche, brüchige, schmutziggraue Masse, die bald halb concretem Eiter gewisser kalter Abscesse, bald verdorbener, durch ein wenig Blut gefärbter, Lebermasse gleicht.

Diese, für unsere Sinne wahrnehmbaren Abweichungen rühren ohne Zweifel von Aenderungen her, entweder in der Natur der Bestandtheile des Bluts, oder in deren Verhältnisse. So ist seine gröſsere Dichtigkeit ein gewisses Zeichen der proportionellen Vermehrung von einer oder mehreren der fixen Materien und umgekehrt die geringere Dichtigkeit ein Zeichen eines Ueberflusses des wässrigen Vehikels. Ein zugleich consistenter und voluminöser Blutkuchen, ein wenig reichliches Serum, bezeichnen ein an Kügelchen reiches Blut. Eine Farbenveränderung zeigt an, daſs das Hematosin irgend eine Veränderung erlitten hat; die Bildung der Speckhaut entweder, daſs das Verhältniſs des Faserstoffs sich vermehrte, oder daſs sich das Eiweiſs modificirte, oder auch, daſs sich von der freiwillig gerinnbaren Materie erzeugt hat, je nach der Vorstellung, die man sich von der Natur dieser häutigen Masse macht.

Blut von an Verhärtung des Zellgewebes leidenden Kindern. Es enthält nach Chevreul, unter andern Stoffen, Wasser, Hematosin, eine wenig zähe faserstoffartige Materie. Das vom Blutkuchen getrennte Serum war fast farblos. Einige Augenblicke sich selbst überlassen, gestand es ganz zur Gallerte, sey es, weil es eine eigenthümliche, freiwillig gerinnbare Materie in Auflösung hielt, oder weil das unter besonderen Bedin-

gungen sich befindende Eiweiſs eine wirkliche Coagulation erlitt.

Menstrualblut. Es scheint blos ein Gemenge von arteriellem Blut mit Schleimsubstanzen zu seyn, deren Verhältniſs je nach den Umständen des Augenblicks und dem permanenten individuellen Zustande variirt. Denis fand in dem einer 27 jährigen Frau:

Wasser		825,00
Kügelchen		64,40
Eiweiſs		48,30
Extract.	Materie	1,10
fette	—	3,90
salzige	—	12,00
Mucus		45,30
		1000,00.

Gewöhnlich ist es dunkelroth, von eigenthümlichem Geruch und zeigt anstatt den Blutkuchen, Klümpchen.

Blut beim Blutharnen (Hematurie). In dieser Krankheit erleidet das Blut eine Veränderung, deren auffallendstes Resultat die bisweilen vollkommene Zerstörung des Farbstoffs ist; gegen Reagentien verhält es sich auch ganz anders, als das normale Blut.

Blut bei entzündlichen Krankheiten und Vollblütigkeit. Die Analyse zeigt, in Uebereinstimmung mit der ärztlichen Beobachtung, daſs bei diesen Affectionen: 1) Die Menge der fixen Materien des Serums merklich dieselbe bleibt, wie im normalen Blut. 2) Daſs das Verhältniſs der Kügelchen wächst oder, was dasselbe ist, das Verhältniſs des Wassers sich vermindert. Ich fand das Blut zweier junger Leute, von 23 und 18 Jahren, welchen in Folge eines Scharlachfiebers zur Ader gelassen wurde, zusammengesetzt:

	das erste:	das zweite:
Wasser	776,55	770,41
Kügelchen	144,55	146,80
Eiweiſs, extract. salzige u. fette Materien	78,90	82,79
	1000,00	1000,00

Blut von Scorbutischen. Nach Fourcroy enthielt das Blut eines Scorbutiſchen keinen Faserstoff, wurde schwarz beim Erkalten, blieb flüssig und lieferte statt des Blutkuchens bloſs einige gallertartige Flocken. Nach Deyeux und Parmentier besaſs das Blut dreier Scorbutischen von 29, 30 und 47 Jahren, einen ganz anderen Geruch als gesundes Blut. Es lieferte ein durch Wärme schwierig coagulirendes Serum und einen dem gewöhnlichen gleichen Blutkuchen. Die auſserordentliche Schwäche und Weichheit der Scorbutischen scheint anzudeuten, daſs ihr Blut sehr arm an Kügelchen seyn muſs.

Blut von Diabetischen. Rollo gab vor, daſs das Blut von Diabetischen eine gewisse Menge Zucker enthalte. Spätere Versuche bestätigten dieſs nicht. Es scheint, daſs in der Diabetes das Verhältniſs der Kügelchen geringer wird.

Blut von Gelbsüchtigen. Einige Chemiker nehmen an, daſs das Blut von Gelbsüchtigen immer Galle enthält, andere dagegen, daſs es keine Galle enthält und seine Farbe der Gegenwart eines eigenthümlichen Farbstoffs verdankt; andere endlich, daſs es, ohne Galle zu enthalten, deren Farbstoffe enthält. Aus allen vorhandenen Thatsachen und Analysen scheint sich zu ergeben: 1) Daſs man in dem Blut der Gelbsüchtigen das Vorhandenseyn der Galle nicht annehmen darf; 2) daſs man aber die Gegenwart ihrer Farbstoffe, des gelben, grünen und blauen, darin zulassen muſs.

Blut von Cholerakranken. Nach Herrmann hängt die epidemische Cholera von dem Mangel einer mit der Essigsäure analogen, wenn nicht identischen Säure ab, deren

Existenz er in dem normalen Blute annimmt, welche sich in dem Blut der Cholerakranken nicht mehr wieder finde und bei ihnen in die Stühle und das Produkt der Erbrechungen übergehe. Diese von Double lebhaft bekämpfte Ansicht, als in directem Widerspruch mit der allgemein bekannten Thatsache der Alkalinität des normalen Bluts stehend, ist seitdem verschwunden. Versuche haben in der That gezeigt, daſs die Alkalinität des normalen Blutes in dem Blut der Cholerakranken fortbesteht. Es besitzt ein schwächeres Verhältniſs von Wasser, Faserstoff und Alkali, wie das normale Blut. Seine groſse Plasticität, das ganz dem Johannisbeergelée ähnliche Aussehen, die unvollkommene Scheidung in Serum und Blutkuchen sind natürliche Folgerungen dieser Resultate. Nach O'Shanghnessy enthält das Blut gewisser Cholerakranken, deren Urinsecretion einige Tage aufgehört hatte, Harnstoff. Meine Analysen zeigen, daſs das Verhältniſs der in dem Blut von Cholerakranken enthaltenen fixen Materien bisweilen das Doppelte von dem im gesunden Menschenblute überschreitet. Ich erhielt:

	Blut v. Cholerakranken. I.	II.	III.	von Gesunden im Mittel.
Fixe Materien	340	251	520	210
Wasser	660	749	480	789
	1000	1000	1000	1000

Ich glaube nun aus allen bis jetzt gesammelten Thatsachen schlieſsen zu können, daſs bei Cholerakranken die Vermehrung des Verhältniſses der fixen Materien des Blutes constant ist, und in gewissen zweifelhaften Fällen viel zur Bestimmung der Natur dieser Krankheit beitragen kann. Bei Cholerakranken ist überdieſs das Produkt der Stühle und der Erbrechungen stark alkalisch; es enthält Eiweiſs, und denen des Blut analoge extractive Materien, so daſs es rationeller erscheint, die Verdickung ihres Blutes (woraus die auſserordentliche Schwierigkeit hervorgeht, es nach dem Aderlaſs flieſsen zu machen)

einer Abweichung seines Serums als der Erzeugung eines grösseren Verhältnisses Kügelchen zuzuschreiben. Man erklärt sich so, woher es kommt, daſs bei der Cholera, deren Wirkungen auf die Individuen denen sehr ähnlich sind, welche durch gewöhnliche adynamische Krankheiten hervorgebracht werden, das Blut dichter, dicker und reicher an Kügelchen ist als im normalen Zustande.

Blut im gelben Fieber. Nach Steevens ist es sehr dick, dunkelschwarz und enthält sehr wenig Salze. Es scheint folglich analoge Modificationen zu erleiden, wie in der Cholera.

Blut im typhösen Fieber. Die geringe Menge und Consistenz des Blutkuchens, welchen das Blut von mit typhösem Fieber befallenen Individuen liefert, waren fast gewisse Anzeichen einer proportionellen Verminderung seiner Kügelchen; die chemische Erfahrung rechtfertigt vollkommen die Voraussicht der medicinischen Praxis. Es lieferte mir das Blut

	eines 23jährigen typhösen Kranken.	eines 26jährigen.
Wasser	805,2	795,88
Kügelchen	115,0	105,00
Eiweiſs u. s. w.	79,8	99,12
	1000,0	1000,00

Nach Bonnet enthält das Blut von mit putriden Krankheiten im Allgemeinen und typhösen Fiebern im Besonderen behafteten Individuen Schwefelwasserstoff-Ammoniak; eine sehr merkwürdige Beobachtung, denn nach dem, was Vauquelin von der Gegenwart dieses Salzes in verdorbenem Blut sagt, scheint es anzudeuten, daſs in diesen Krankheiten das Blut selbst in dem Circulationsapparat, einer anfangenden Fäulniſs unterliegt. Uebrigens wird diese Ansicht durch seine ganz eigenthümliche Farbe und die wohlbekannte Schnelligkeit, womit es in Fäulniſs übergeht, noch unterstützt.

Blut bei Herzaffectionen. Ich analysirte das Blut von 3 Männern und 5 Frauen, die mit Herzaffectionen, Angiocarditis und Ando-carditis behaftet waren.

1000 Th. Blut gaben:

von den Männern:	Wasser.	Eiweiſs u. s. w.	Kügelchen.
Maximum	880,48	96,35	101,39
Minimum	807,27	77,59	41,90
Mittel	836,25	83,85	79,89
von den Frauen:			
Maximum	877,51	89,69	69,60.
Minimum	845,14	77,00	40,45
Mittel	866,26	53,69	50,03

Vergleicht man diese Zahlen mit denen für das normale Blut erhaltenen, so ergibt sich, daſs diese pathologischen Zustände des Herzens mit einer beträchtlichen Verminderung der Blutkügelchen und dagegen einer Vermehrung des Wassers zusammenfallen, wobei die Summe der eiweiſsartigen, salzigen extractiven und fetten Materien sich gleich bleibt.

Blut in der Bleichsucht. Da man seit der von Lemery und Menghini fast gleichzeitig gemachten Entdeckung des Eisens in dem Blute, dessen rothe Farbe lange Zeit der Gegenwart dieses Metalls zuschrieb, ergab sich daraus auch die natürliche Vorstellung die wenige Farbe der Bleichsüchtigen von seiner proportionellen Verminderung herzuleiten. Daher bei der Behandlung der Bleichsucht der Gebrauch von Eisenpräparaten in allen Formen. Eine Analyse des Blutes einer Bleichsüchtigen gab mir nachstehende Resultate:

Wasser	862,40
Kügelchen	55,15
Eiweiſs u. s. w.	82,45
	1000,00.

Es enthielte hiernach ein viel geringeres Verhältniſs an Kügelchen als gesundes Frauenblut, das im Mittel $\frac{115}{1000}$ enthält.

Milchartiges Blut. Unter gewissen noch wenig bekannten pathologischen Umständen hat das Blut ein emulsionartiges Aussehen und gleicht so der Milch, daſs die Autoren

es mit reiner Milch verglichen haben, in dem man ein wenig Blut vertheilt hätte. Lange schrieb man seine Lactescenz einer Beimischung von Bestandtheilen der Milch zu, die Analyse hat aber bewiesen, daſs das milchartige Blut keine der Milch angehörenden Stoffe enthält und namentlich keinen Käs, und daſs es sein eigenthümliches Ansehen der Gegenwart von suspendirten fetten Materien verdankt.

Lassaigne fand die fette Materie mit der des Gehirns identisch, nach Christison und mir besteht sie, wie die meisten fetten Materien des Thierreiches, aus Olein, Margarin und Stearin. Die quantitative Analyse eines milchartigen Blutes ergab mir:

Wasser	794
Eiweiſs	64
saure Seife, Cholesterine (1,08), Olein, Margarin, Stearin	117
Salze, extractive Materien	25
Hematosin Spuren	
	1000.

Man bemerkt, daſs die rothen Kügelchen verschwunden und die Menge der fetten Materien hinreichend beträchtlich war, um sie so zu sagen zu ersetzen. Caventou untersuchte ein Blut, dessen Lactescenz von einer anderen Ursache abhing, nämlich von einem eigenthümlichen Zustande des Eiweiſses, in welchem es Chlorwasser und Sublimatlösung nicht trübte, schwierig durch Alkohol und Säuren gerann, durch Salzsäure nicht blau wurde, mit ätzenden Alkalien keine homogene durchsichtige Masse bildete, sich nach dem Gerinnen durch Wärme in Wasser zertheilte und demnach mehr Analogie mit der

weiſsen Materie des Chylus als mit dem gewöhnlichen Eiweiſs darbot. Es enthielt dieses Blut übrigens noch Spuren von Farbstoff.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich nachstehende allgemeine Folgerungen über das pathologische Blut:

1) Welches auch die Ursache der krankhaften Affectionen sey, so scheint das Blut, im Allgemeinen, eine Summe von Eiweiſs, extractiven, salzigen und fetten Materien zu enthalten, die der merklich gleich ist, welche im normalen Blut vorhanden ist.

2) Im pathologischen Zustande ist das Verhältniſs der Kügelchen immer stärker oder schwächer, das Verhältniſs des Wassers schwächer oder stärker wie im normalen Blute und zwar ist ersteres bei entzündlichen Krankheiten und Vollblütigkeit, letzteres dagegen bei adynamischen Krankheiten und Anemie der Fall.

3) Ausnahmsweise ist das Verhältniſs der Kügelchen stärker und das des Wassers schwächer in dem Blute von Cholerakranken wie in dem gesunder Individuen; man kann aber diese scheinbare Anomalie erklären, wenn man bei entzündlichen Krankheiten die proportionelle Vermehrung der Kügelchen ihrer Production in gröſserer Quantität, bei der Cholera aber der Abnahme des Serums zuschreibt.

4) Endlich scheint das pathologische Blut Stoffe zu enthalten, die im normalen Blut nicht oder wenigstens in unendlich geringerem Verhältniſs vorhanden sind; umgekehrt können ihm einige Stoffe fehlen, die das normale Blut besitzt.

Was durch die Analyse des Blutes im normalen wie im pathologischen Zustande, bis jetzt auf das unwiderlegbarste dargethan worden ist, das sind, kurz wiederholt, oft beträchtliche Differenzen zwischen dem Verhältniſs der Kügelchen und dem des Wassers oder besser des Serums, da die Summe

des Eiweiſses, der extractiven, fetten und salzigen Materien dabei merklich stationär bleibt. Sind diese Differenzen in gewissen Grenzen eingeschlossen? sie fallen mit dem Gesundheitszustand zusammen. Gleichwohl haben, bei übrigens gleichen Umständen, die Individuen mehr Lebensenergie, je stärker das Verhältniſs der Kügelchen und je schwächer das des Serums ist. So haben die Männer mehr als die Frauen, die Erwachsenen mehr als die Greise und Kinder; die Sanguinischen mehr als die Lymphatischen desselben Geschlechts, und bei den Thieren die Carnivoren mehr als die Herbivoren, die Vögel mehr als die Mammiferen, die Reptilien und die Fische.

Diese Differenzen entsprechen einem pathologischen Zustand und zwar der Vollblütigkeit, entzündlichen Krankheiten, wirklichen vitalen Ueberreizungen, wenn das Verhältniſs der Kügelchen zu stark ist, der Anemie, adynamischen Krankheiten im Allgemeinen, besonders der Gelbsucht, Bleichsucht und Herzaffectionen, wenn ihr Verhältniſs zu schwach ist. Es scheint hieraus hervorzugehen, nach dem poetischem Ausdruck von Moïse, daſs *„die Blutkügelchen die Seele des Fleisches sind."*

Unter ihrem Einfluſs assimilirten die Knochen die phosphorsauren und kohlensauren Kalksalze, die in dem Blute natürlich vorkommen; die Muskeln assimilirten den Faserstoff, die Gehirnsubstanz, die phosphorhaltige fette Materie, die Synovialkapseln und die serösen Häute einen Theil ihres Eiweiſses und ihrer Salze; die Leber schiede daraus das Cholesterin, die Seife, die Olein- und Margarinsäure und anderen Materien der Galle; die Nieren, die Materien des Harns u. s. w.

Sind dagegen die Kügelchen in zu geringem Verhältniſs oder im Ueberschuſs vorhanden, so werden abnorme Resultate herbeigeführt. Die Stoffe, welche das Blut abgeben muſs, werden sich ohne Unterlaſs darin anhäufen, neue

Stoffe sich darin bilden und bisweilen findet es sich durch Flüssigkeiten ersetzt, in welchen die Analyse kaum Spuren seiner ursprünglichen Constitution wiederfindet.

Untersuchung eines nach einem Anfall von Magenkrampf gelassenen Harns;

von *L. Gmelin.*

Der Harn war klar, in Masse braun wie Bier, in dünnen Schichten gelb.

Mit viel Salzsäure lieferte er ein klares, braunes Gemisch, mit viel Salpetersäure ein klares, rothes Gemisch, ohne daſs der rothen Färbung eine grüne und violette vorangegangen wäre. Wenig Salzsäure veranlaſste Trübung und braunen Niederschlag. Dieser löste sich in wässrigem Kali zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche mit wenig Salpetersäure einen violetten Niederschlag, mit mehr Salpetersäure eine schöne rothe Lösung gab (ebenfalls ohne daſs eine grüne Färbung vorausgegangen wäre).

Auch lieſs jener braune Niederschlag, mit Salpetersäure abgedampft, einen schönen rothen Fleck von Purpursäure. Wenig Salpetersäure verhielt sich gegen den Harn wie wenig Salzsäure, nur war die rothe Färbung des in Kali gelösten Niederschlages durch Salpetersäure weniger lebhaft.

Der Harn, 24 Stunden sich selbst überlassen, gab ein rosenrothes Sediment, blieb aber noch braun und gab mit wenig Salzsäure denselben Niederschlag wie oben.

Der Harn enthielt hienach Harnsäure, Purpursäure und verändertes Gallenbraun, welches demselben die braune Farbe

ertheilte und bei der Fällung durch wenig Säure mit der Harnsäure niederfiel. Der vorübergehende ikterische Zustand war wahrscheinlich durch einen consensuellen Krampf in den Abführungsgängen der Leber hervorgebracht worden. Die Veränderung, die das Gallenbraun auf seinem Wege durch das Blut in die Nieren (vielleicht mittelst der Respiration) erlitten hatte, war die Ursache, daſs der Harn mit Salpetersäure nicht erst eine grüne und violette, sondern sogleich eine rothe Farbe annahm, wie ich dieses auch schon bisweilen bei anderen ikterischen Harnen wahrzunehmen Gelegenheit hatte, während mancher vor der rothen Färbung die grüne deutlich zeigt.

(Poggendorffs Annalen Bd. XLII. S. 458.)

Berichtigungen.

S. 60 Z. 13. v. o. statt Eisenoxydsalzen lese man: Eisenoxydulsalzen.

S. 160 Z. 3. v. u. statt C_{10} H_6 + aq. lese man: C_{10} H_6 O_5 + aq.

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*